RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 18 ottobre 1903.

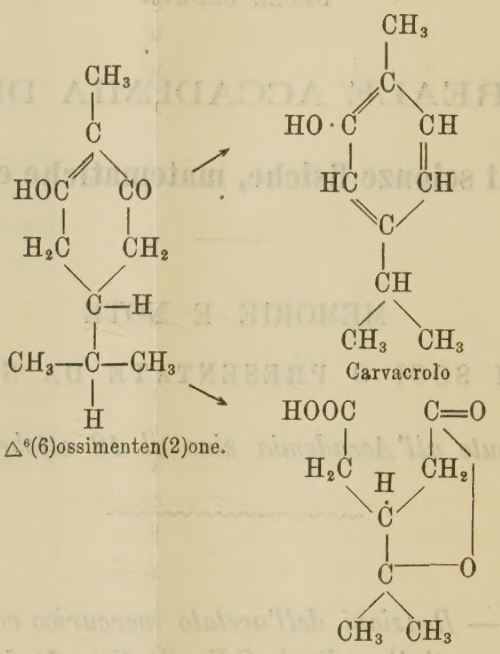
Chimica. — *Reazioni dell'acetato mercurico coi terpeni e con sostanze contenenti il radicale* C_3H_5. (1) Nota II del Corrispondente L. Balbiano e di V. Paolini.

Facendo seguito alla nostra Nota, *Ossidazione con acetato mercurico* (2), pubblicata l'anno passato, siamo ora in grado di completare le nostre ricerche sul composto $C_{10}H_{16}O_2$ che ottenemmo dal s-pinene. Le esperienze dell'anno passato ci avevano autorizzato a concludere che i due atomi di ossigeno erano contenuti nella molecola sotto forma differente; uno di carbonilo, perchè si ottenne dal composto un'ossima ed un semicarbazone, l'altro sotto forma ossidrilica, perchè dà coll'isocianato di fenile il caratteristico composto di addizione: era pure stato dimostrato nella molecola un legame etilenico, e si era provato che il carbonilo era sotto forma chetonica e non aldeidica. Le esperienze instituite quest'anno condussero al risultato che il composto $C_{10}H_{16}O_2$ bollito con acido solforico diluito dà, quasi integralmente, carvacrolo $C_{10}H_{14}O$ e l'identità del composto così ottenuto col carvacrolo sintetico venne stabilita mediante l'analisi, le proprietà fisiche, le reazioni cromatiche col percloruro di ferro, ed il confronto fra le proprietà dei rispettivi derivati benzoilici.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico Farmaceutico dell'Università di Roma.

(2) Rend. Accad. Lincei 1902, vol. XI, ser. 5ª, (2) p. 65.

La trasformazione del composto $C_{10}H_{16}O_2$ in carvacrolo fissa la posizione dell'ossidrile, mentre la sua ossidazione ad acido terpenilico serve a fissare la posizione del carbonilo.



△⁶(6)ossimenten(2)one.

Carvacrolo

Ac. terpenilico.

Il prodotto di ossidazione del s-pinene coll'acetato mercurico è quindi il derivato idrossilato del △⁶-Menten[2]one che C. Harries (¹) ottenne per riduzione dell'idrobromocarvone cioè il △⁶(6) ossimenten(2)one.

Lo studente G. Vespignani ossidò nelle stesse condizioni un campione di *d*-pinene, che ottenne da un'essenza di trementina russa, che originariamente deviava a $15°\,[\alpha]_D = +12°,9$ e che lavorata secondo le indicazioni di Flawitzky elevava il suo potere rotatorio fino a $[\alpha]_D = +17°,05$. Questo *d*-pinene ossidato coll'acetato mercurico dà lo stesso $\triangle_6$(6) ossimenten(2)one inattivo, bollente a 164°,5-165° alla pressione di 13 mm.; psp. a $0° = 1,0728$; $N_D^{14°,5} = 1,5065$ mentre l'indice di rifrazione del composto derivante dal s-pinene è $N_D^{14°} = 1,5085$.

Il semicarbazone cristallizza in aghi bianchi raggruppati e fonde a 175°-176°; la determinazione del punto di fusione si fece col termometro di Anschütz di confronto col semicarbazone derivante dal s-pinene e si trovò per tutti e due i composti 175°-176°. Riscaldato coll'acido solforico diluito dà carvacrolo.

(¹) Berl. Ber. 1901, t. 34, p. 1924.

L'ottenere dal s-pinene e da un pinene ricco in *d*-pinene lo stesso $\Delta^6(6)$ ossimenten(2)one inattivo dimostra che la reazione esercitata dall'agente ossidante ha luogo contemporaneamente sui due atomi di carbonio assimetrici che lo schema di Wagner e von Baeyer fa prevedere nel pinene.

Si tentò di idrogenare nelle più svariate condizioni il $\Delta^6(6)$ ossimenten(2)one nella speranza di ottenere un isomero del Sobrerol o del pinenglicole di Wagner, ma non si riuscì ad ottenere sostanze definite, resinificandosi la maggior parte del composto.

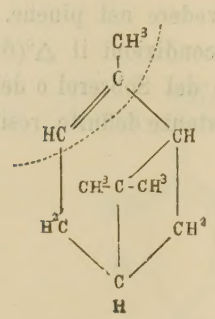
Canfene.

Il canfene adoperato proveniva dalla casa Schimmel di Lipsia; fondeva a 51° e distillava tutto fra 155°-156°.

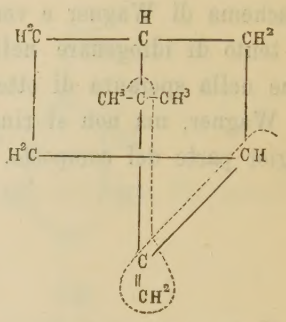
Si agita una soluzione di canfene nell'etere di petrolio (40°-50°) con una soluzione satura di acetato mercurico; il liquido ingiallisce leggermente e dopo quattro a cinque ore comincia a depositarsi una sostanza bianca peciosa che poi va lentamente indurendo e diventa cristallina. Perchè non rimanga canfene inalterato bisogna adoperare 2 p. mol. di acetato mercurico per 1 p. mol. di canfene. Dopo 30 giorni di contatto si raccoglie la sostanza cristallina; si lava con acqua ed etere di petrolio; si asciuga fra carta; si dissecca all'aria, ed infine sull'acido solforico. Questa sostanza è cristallizzata in belle laminette bianche splendenti, inodore, pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcool; fonde a 188°-189° ed ha la composizione corrispondente alla formola $C_{10}H_{16}O(H_gC_2H_3O_2)^2$ che venne comprovata anche coll'analisi del composto clorurato corrispondente $C_{10}H_{16}O(H_gCl)^2$. Quest' ultimo composto è una polvere amorfa, inodora, insolubile in tutti i solventi neutri; riscaldato in tubicino di vetro diventa pastoso a 150°, ma non fonde nemmeno a 250°. Il composto acetico sospeso in acqua acidulata con acido cloridrico si decompone lentamente con gas solfidrico, ridando canfene; così pure il composto clorurato sospeso in acqua e ridotto con amalgama di sodio, oppure con zinco e soluzione di idrato potassico ridà canfene fusibile a 51° e bollente a 155°. Se questo comportamento del canfene non ci rischiara la sua costituzione, serve però a comprovare l'esistenza di un legame etilenico nella sua molecola e ad appoggiare la struttura che il Wagner [1] propone per questo terpene, perchè, come si vedrà in seguito la catena « C_3H_5) » a struttura propenilica $-CH=CH-CH_3$ dà coll'acetato mercurico prodotti di ossidazione, mentre quella a struttura allilica $-CH_2-CH=CH_2$ dà composti mercu-

[1] Journal russ. phys. Chem. Ges. 1899, 31, p. 680, riportato in Ossian Aschan, *Die constitution des Kamphers*, p. 100.

rici di addizione. Ora noi vediamo negli schemi di costituzione del pinene e del canfene secondo Wagner designarsi appunto queste due catene



Pinene



Canfene

ed un analogo comportamento coll'acetato mercurico.

Il risultato più importante di questo gruppo di ricerche l'abbiamo ottenuto proseguendo a studiare l'azione dell'acetato mercurico sui prodotti naturali contenenti il radicale « C_3H_5 », perchè siamo riusciti a trovare una reazione distintiva delle due forme *allilica* e *propenilica* di esso.

Le ricerche di Gladstone, Nasini ed Eykman sul potere dispersivo, erano le sole che avevano dato costanti capaci si differenziare le due forme, e qualche anno fa Angeli (1) ritenne per qualche tempo che l'anidride nitrosa fosse il reagente adatto a questo scopo, perchè mentre i composti contenenti la catena allilica non sono in grado di reagire coll'anidride nitrosa, i corrispondenti isomeri propenilici facilmente l'addizionano per dare prodotti del tipo $R—C_3H_5N_2O_3$ che corrispondono ai nitrositi di Wallach. Un anno dopo (2) l'Angeli trova che anche dai composti contenenti il « C_3H_5 » allilico si può ottenere, variando un po' le condizioni sperimentali, composti di addizione coll'anidride nitrosa, perciò il problema di differenziare con mezzi chimici le due forme del radicale, problema al quale si annette una certa importanza, era rimasto insoluto. Ora noi abbiamo trovato che la soluzione acquosa satura di acetato mercurico, esplica l'azione ossidante sui composti che contengono il « C_3H_5 » propenilico $—CH=CH—CH_3$ riducendosi ad acetato mercuroso secondo le equazioni

$$Hg(C_2H_3O_2)^2 + H_2O = HgC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2 + OH$$

oppure

$$2\,Hg(C_2H_3O_2)^2 + H_2O = 2\,HgC_2H_3O_2 + 2\,C_2H_4O_2 + O$$

(1) Gazz. chim. ital. 1892, t. 22, p. 325.
(2) Gazz. chim. ital. 1893, t. 23, p. 124.

ed invece dà prodotti di addizione contenenti mercurio col « C_3H_5 » allilico $-CH_2-CH=CH_2$, perciò l'acetato mercurico serve a differenziare nettamente i due radicali. La reazione in alcuni casi si presta per la sua rapidità ad esperienza di lezione. Se a 5 cm.^{3} di soluzione acquosa satura di acetato mercurico (1 = 4) si sovrappone uno straterello di 1 a 2 mm. di benzolo contente in soluzione due a tre goccie di anetolo, metileugenolo, isosafrolo, composti contenenti il propenile $-CH=CH-CH_3$ e si agita vivamente, indi si tappa il tubo da saggio in cui si fa la reazione si vedono comparire, dopo un tempo variabile da 15 a 45 minuti, le laminette brillanti caratteristiche dell'acetato mercuroso, mentre se il benzolo col quale si è agitata la soluzione di acetato mercurico, contiene disciolto il metilcavicolo, metilisoeugenolo ed il safrolo, composti che contengono l'allile $-CH^2-CH=CH^2$, i due strati si separano limpidi e tali si mantengono per due, tre giorni.

La reazione qualitativa non può farsi coll'apiolo perchè esso dà immediatamente il composto mercurico di addizione, il quale essendo insolubile nell'acqua precipita, quantunque un'occhio un po' esercitato differenzia subito questo precipitato da quello delle laminette caratteristiche dell'acetato mercuroso.

I composti di addizione mercurici che si ottengono hanno la composizione espressa dalla formola generale $R-C_3H_5<^{Hg C_2H_3O_2}_{OH}$ e sono miscele di due isomeri, che si separano trasformandoli coi cloruri alcalini nei cloruri corrispondenti $R-C_3H_5<^{HgCl}_{OH}$. Si è tentato di decifrare questi casi d'isomeria sostituendo il radicale mercurico coll'idrogeno, sperando di arrivare ad un ossipropile di cui i prodotti di ossidazione avrebbero stabilita la posizione dell'ossidrile, ma ciò non fu possibile, perchè nello stesso tempo che avviene la sostituzione dell'idrogeno al radicale mercurico si elimina acqua e si ritorna al composto non saturo di partenza

$$R-C_3H_5 \longrightarrow R-C_3H_5<^{Hg X}_{OH} \longrightarrow R-C_3H_5<^{H}_{OH} \longrightarrow R-C_3H_5.$$

Soltanto nel caso dell'apiolo si è riuscito ad ottenere un'idrossiapiolo di cui lo studio verrà continuato nel prossimo anno.

Safrolo ed isosafrolo.

Il dott. E. Luzzi ha proseguito le ricerche sul safrolo: egli ripreparò il composto di addizione mercurico cristallino $CH_2O_2.C_6H_3.C_3H_5<^{Hg C_2H_3O_2}_{OH}$ che convertì colla quantità stechiometrica di cloruro sodico nel corrispondente cloroderivato $CH_2O_2C_6H_3.C_3H_5<^{HgCl}_{OH}$, il quale si presenta sotto forma di

una farina cristallina bianca insolubile nell'acqua e pochissimo solubile sull'alcool assoluto bollente. Riscaldato in tubicino di vetro si decompone annerendo verso i 170°. Ridotto coll'idrogeno sviluppato dallo zinco ed idrato sodico dà safrolo.

Il composto isomero sciropposo dà parimenti colla quantità stechiometrica di cloruro sodico il composto $CH_2O_2C_6H_3C_3H_5<^{HgCl}_{OH}$ che cristalizza dall'alcool in aghi prismatici duri e splendenti raggruppati a rosetta, solubili nell'alcool bollente. Riscaldato in tubicino di vetro fonde a 138°, e col raffreddamento si rappiglia in massa vetrosa. Ridotto coll'idrogeno svolto collo zinco ed idrato sodico dà safrolo.

L'isosafrolo agitato colla soluzione satura di acetato mercurico dà riduzione di acetato mercuroso ed abbandonata la miscela alla temperatura dell'ambiente per 10-12 giorni si ha anche riduzione a mercurio. Il prodotto di ossidazione è il glicole $CH_2O_2\ C_6H_3\ .\ C_3H_5(OH)^2$ già ottenuto dalla Bouschmakin [1] e presenta tutti i caratteri da essa descritti. Cristallizza in grossi cristalli fondenti a 101°-102°. Se però l'ossidazione si fa nel mese di agosto in cui la media della temperatura ambiente fu di + 27° ed il contatto delle sostanze reagenti si prolunga per 40 giorni, si ottiene invece del glicole un composto liquido leggermente colorato in giallo che distilla a 142° alla pressione di 23 mm., che all'analisi dimostra la composizione data dalla formola $C_{10}H_{10}O_3$, cioè di un composto risultante dall'eliminazione di 1 mol. d'acqua dal glicole $C_{10}H_{12}O_4$, Questo composto reagisce coll'idrossilamina dando un'ossima cristallizzata in aghi che fondono a 89°, e colla semicarbazide dà il semicarbazone cristallizzato in laminette bianche fusibili a 158°.

Metilcavicolo.

Il dott. U. Tonazzi studiò l'azione dell'acetato mercurico sul metilcavicolo, $CH_3O\ .\ C_6H_4 — CH_2 — CH = CH_2$ isomero allilico dell'anetolo, che egli estrasse dell'essenza di Dracuncolo mediante ripetute distillazioni frazionate. Il metilcavicolo adoperato distillava fra 214°-216° e l'indice di rifrazione era $n_D^{15°} = 1{,}5244$. Un peso molecolare di meticavicolo agitato con una soluzione satura di 1 p. mol. di acetato mercurico, dà un composto mercurico $CH_3O\ .\ C_6H_4 — C_3H_5<^{HgC_2H_3O_2}_{OH}$ che si presenta sotto forma di un sciroppo denso dal quale, dopo alcuni mesi, si separa una parte cristallina: esso si scioglie in acqua ed in alcool, specialmente a caldo. Questo composto sciropposo è una miscela di due composti, che si possono separare trasfor-

[1] Berl. Ber. 1891, t. 24, pag. 3490.

mandoli in cloroderivati; perciò la soluzione alcoolica dell'aceto-composto si trattò a caldo con una soluzione acquosa concentrata contenente la quantità stechiometrica di cloruro potassico; rimase indisciolta una piccola quantità di un composto resinoso giallo, e la soluzione filtrata e convenientemente diluita con acqua calda, lascia depositare col raffreddamento il composto $CH_3O - C_6H_4 - C_3H_5 < \begin{matrix} HgCl \\ OH \end{matrix}$, che cristallizza in begli aghi bianchi splendenti, quasi insolubili in acqua, solubili in alcool, fus. a 81°-82°

Il composto ridotto con idrogeno svolto per azione dello zinco sull'idrato sodico dà metilcavicolo.

La sostanza resinosa, rimasta insolubile, col tempo indurisce, diventa friabile e si lascia facilmente polverizzare. Ha la stessa composizione della sostanza cristallizzata: riscaldata in tubicino di vetro comincia a rammollirsi a 55° e non presenta un punto di fusione netto. Ridotta coll'idrogeno dà parimenti metilcavicolo.

Adoperando per la trasformazione dell'aceto composto, bromuro di potassio, si ottiene il composto bromurato corrispondente ed anche in questo caso sotto due forme isomeriche. Una cristallizzata in aghi bianchi, solubili in alcool, quasi insolubili in acqua e fusibile a 70°: l'altra resinosa gialla che essendo in piccola quantità non venne ulteriormente studiata.

Metileugenolo e metilisoeugenolo.

Il dott. F. Bernardini studiò l'azione dell'acetato mercurico sopra questi due composti. Il metileugenolo dà coll'acetato mercurico un composto di addizione che si ottiene agitando un peso mol. di metileugenolo con una soluzione satura di 1 p. mol. di acetato mercurico. Si svapora a bagno maria la soluzione acquosa, rimane come residuo uno sciroppo che lentamente si rapprende in una massa solida formata da aghi raggiati. L'analisi di questo composto gli assegnò la formola $(CH_3O)^2 - C_6H_3 - C_3H_5 < \begin{matrix} HgC_2H_3O_2 \\ OH \end{matrix}$ e la trasformazione in cloroderivato dimostrò essere la miscela di due isomeri: uno che dà un cloroderivato $(CH_3O)^2 - C_6H_3 - C_3H_5 < \begin{matrix} HgCl \\ OH \end{matrix}$ cristallizzato in prismetti bianchi duri, che si raccolgono attorno ad un punto formando degli aggregati sferici; quasi insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool; fonde a 112°-113°; questo isomero è quello che si forma in prevalenza e ridotto coll'idrogeno ridà metileugenolo. L'altro isomero rimane sotto forma di una resina giallognola che col tempo indurisce ed all'idrogenazione dà parimenti metileugenolo.

Il metilisoeugenolo agitato con acetato mercurico dà luogo, dopo dieci minuti di contatto a deposito di acetato mercuroso e prolungando l'azione

per 25 giorni si riduce in gran parte a mercurio metallico. La massa della reazione estratta con etere, lascia, colla distillazione del solvente, un residuo oleoso, che viene liberato dal metilisoeugenolo inalterato colla distillazione in corrente di vapore. Il residuo fisso venne dapprima concentrato a bagno maria, indi agitato con etere, il quale lascia indisciolta una sostanza cristallina che si presenta in laminette prismatiche fus. a 120°-121°, poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcool. La composizione della sostanza è rappresentata dalla formola $(CH_3O)^2—C_6H_3—C_3H_5(OH)^2$: essa dà coll'isocianato di fenile un composto cristallizzato in aghetti bianchi, insolubili nell'acqua, solubili in alcool bollente; fondenti a 166°-168°. La composizione di questo composto è

$$(CH_3O)^2—C_6H_3—C_3H_5(OH)\ 2\ C_6H_5—N=C=O$$

il che indica la presenza di due ossidrili nel prodotto d'ossidazione del metilisoeugenolo, La soluzione eterea col disseccamento mediante il cloruro di calcio dette luogo ad un precipitato che si filtrò, indi si ridisciolse in acqua e la soluzione acquosa si riestrasse con etere. Colla distillazione dell'etere rimase una sostanza cristallizzata in prismi splendenti, solubilissimi nell'acqua calda, che diventano opachi col disseccamento, e che fondono a 88°-89°. La composizione è la stessa della sostanza sudescritta $(CH_3O)^2\,C_6H_3—C_3H_5\,(OH)^2$, come pure identico è il peso molecolare determinato col metodo ebulliscopico. Le proprietà fisiche delle due sostanze coincidono con quelle dei due glicoli stereoisomeri ottenuti da Kolokoloff [1] ossidando col permanganato potassico il metilisoeugenolo. Finalmente la distillazione dell'etere dal quale si sono separati i due glicoli, lasciò una grande quantità di residuo sciropposo contenente mercurio, dal quale per ora non si potè ricavare sostanze definite.

Apiolo ed isoapiolo.

Lo studente G. Mammola ha intrapreso lo studio della reazione fra acetato mercurico e questi due composti, studio che presentò maggiori difficoltà degli altri casi finora studiati. L'apiolo adoperato fondeva a 30°-30°,5. Si fece reagire colla soluzione satura di acetato mercurico (1 p. mol.) la soluzione benzolica di apiolo (1 p. mol.). Dopo un'ora si deposita una sostanza bianca cristallina, che aderisce fortemente alle pareti del recipiente e che non si altera menomamente anche pel contatto di un mese coll'acqua. Dopo quattro o cinque ore la reazione è completa. Il composto si cristallizzò dall'alcool bollente ed all'analisi dette risultati concordanti colla formola $\begin{matrix}CH_2O_2\\(CH_3O)^2\end{matrix} C_6H—C_3H_5<\begin{matrix}HgC_2H_3O_2\\OH\end{matrix}$. Cristallizza in piccoli mammelloni for-

[1] Chem. c. blatt. 1897, I, 915.

mati da aghi minutissimi riuniti a sfera; è quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell' alcool freddo, solubile nell' alcool bollente; fonde a 115°, e col raffreddamento rimane un vetro trasparente. Il composto clorurato $\begin{matrix}CH_2O_2\\(CH_3O)^2\end{matrix} C_6H.C_3H_5<\begin{matrix}HgCl\\OH\end{matrix}$ cristallizza in aghetti bianchi splendenti, leggeri, quasi insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool caldo: fonde a 157°-158°. Ridotto coll' idrogeno svolto per azione dello zinco sull' idrato sodico, estratto il prodotto di riduzione con etere e distillato in corrente di vapore si ottenne il composto $\begin{matrix}CH_2O_2\\(CH_3O)^2\end{matrix} C_6H.C_3H_5<\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$, che cristallizza in begli aghi splendenti, che odorano leggermente d'apiolo; insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, etere e benzolo; fonde a 29°,5-30°,5. Il derivato benzoilico è un liquido denso, che raffreddato col ghiaccio si rappiglia in una massa di cristalli aghiformi che si fondono alla temperatura dell'ambiente (20°): distilla verso 165° alla pressione di 4 mm. e saponificato ridà idrossiapiolo ed acido benzoico.

L' isoapiolo adoperato venne preparato riscaldando l'apiolo (15 gr.) con alcoolato sodico secco (2 gr.) a 180° per tre ore, indi si distillò in corrente di vapore e si ricristallizzò dall'alcool; si ottenne gr. 10,5 di isoapiolo fondente a 54°,5-55°,5. La reazione coll'acetato mercurico si complica in questo caso, perchè il glicole che si ottiene si combina alla sua volta dando un composto mercurico complicato ed insolubile. Si potè dimostrare che subito si deposita acetato mercuroso perchè agitando 1 p. mol. di isoapiolo sciolto in benzolo con $^1/_4$ di p. mol. di acetato mercurico in soluzione acquosa satura e raccogliendo dopo 7 ore il precipitato che si forma, esso contiene la quantità di mercurio corrispondente all'acetato (trov. 76,01 % calc. 77,22); dopo 50 ore la porzione di precipitato mercurico depositatosi conteneva solo il 67,2 % di mercurio perchè già era accompagnato dal composto mercurico dell' idrodiossiapiolo. L'ossidazione dell' isoapiolo si fece adoperando 1. p. mol. di composto, 2 p. mol. di acetato mercurico e si prolungò il contatto delle sostanze alla temperatura ordinaria per 21 giorni. Si estrasse la massa con etere, la soluzione eterea si lavò con carbonato sodico, col che si ottenne una piccola quantità di precipitato bianco caseoso del composto mercurico dell' idrodiossiapiolo, indi si lavò con acqua e distillato il solvente rimase una certa quantità d' isoapiolo inalterato. Il magma cristallino di composto mercurico e di acetato mercuroso con mercurio ridotto si sospese in acqua, si aggiunse idrato sodico e polvere di zinco e si lasciò reagire l' idrogeno per 8 giorni, indi si estrasse un etere. Si ottenne colla distillazione dell'etere una sostanza cristallizzata in begli aghi bianchi soffici alquanto solubile nell'acqua bollente, solubile nell'alcool caldo, poco solubile nel benzolo e nell'etere; fonde a 120°. La composizione di questa sostanza conduce

alla formola

$$\begin{matrix} CH_2O_2 \\ (CH_3O)^2 \end{matrix} C_6H - C_3H_5(OH)^2.$$

Dà un composto di addizione coll'isocianato di fenile ed un derivato dibenzoilico che finora non si è riusciti a depurare completamente, perchè il primo è uno sciroppo che indurisce lentamente, ed il secondo è mescolato col derivato monobenzoilico.

Coll'acetato mercurico dà un composto che cristallizza in laminette bianche, insolubili nell'acqua, fusibili con decomposizione a 174° cominciando a rammollire a 160°, e che ha la composizione espressa dalla formola

$$\begin{matrix} CH_2O_2 \\ (CH_3O)^2 \end{matrix} C_6 \begin{matrix} < H_gC_2H_3O_2, H_gC_2H_3O_2 \\ < C_3H_5(OH)^2 \end{matrix}$$

Continueremo nel prossimo anno accademico queste ricerche estendendole all'asarone ed altri terpeni come il limonene e fellandrene e da saggi fatti avendoci alcuni alcaloidi come la stricnina e la chinina ridotto l'acetato mercurico a mercuroso ed a mercurio libero ci rimane aperto un campo di studio che man mano percorreremo.

Matematica. — *Ordine della varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di dato ordine estratti da una data matrice di forme.* Nota di GIOVANNI ZENO GIAMBELLI, presentata dal Socio C. SEGRE.

In una importante Nota di questi Rendiconti (1) il prof. Segre, per mezzo di una formola dello Schubert sul problema della correlazione negli iperspazî (2), ha determinato l'ordine della varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di dato ordine, estratti da una data matrice generica, nel caso particolare in cui gli elementi della detta matrice siano forme tutte del medesimo ordine. Nella medesima Nota il prof. Segre, servendosi di un'altra formola dello Schubert (3), risolve anche la stessa quistione per un determinante simmetrico. Siccome poi in questi Rendiconti vi

(1) *Gli ordini delle varietà che annullano i determinanti dei diversi gradi estratti da una data matrice*, Rend. R. Acc. Lincei, (5), 9, 1900.

(2) Tale formola fu solo enunciata dallo Schubert, *Correlative Verwandtschaft in n Dimensionen*, Jahresber. der Deutsch. Math. Verein, 4, 1894-95. La dimostrazione si trova in G. Z. Giambelli, *Il problema della correlazione negli iperspazî*, Mem. R. Istituto Lombardo, (3), 10, 1903.

(3) *Allgemeine Anzahlfunctionen für Kegelschnitte, Flächen und Räume zweiten Grades in n Dimensionen*, Math. Annalen, 45, 1894.

è pure una formola del prof. Palatini [1] sullo stesso problema rispetto ad un determinante emisimmetrico, mi pare opportuno enunciare qui una formola, la quale risolve la stessa quistione per una matrice generica di forme nel caso più generale possibile. Perchè questo problema per la sua generalità è tale da non potersi dedurre dalle formole di Geometria Numerativa finora note, non si potrà esporre una dimostrazione del risultato da me ottenuto senza sorpassare il limite imposto alle Note di questi Rendiconti. Tale dimostrazione si troverà invece il prossimo novembre negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.

Il mio risultato è il seguente:

L'ordine della varietà di dimensione $d-(m-c+1)(n-c+1)$ *rappresentata coll'assegnare la caratteristica* c $(0 \leq c \leq \min(m,n))$ *alla matrice generica* $\|a_{ik}\|$ $(i=0,1,\dots,m\,;\,k=0,1,\dots,n)$, *in cui le* a_{ik} *sono forme di ordine* p_i+q_k *(essendo* p_i, q_k *numeri interi positivi arbitrarî, in parte anche nulli) nelle* $x_0,x_1,\dots,x_d$ $(d \geq (m-c+1)(n-c+1))$, *è uguale a*

$$(\mathrm{I}) \qquad \frac{1}{\mathrm{P}\cdot\mathrm{Q}}\Sigma_{hh'}\begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots 1 \\ p_0 & p_1 & \dots p_m \\ \dots & \dots & \dots \\ p_0^{c-1} & p_1^{c-1} & \dots p_m^{c-1} \\ p_0^{h_0} & p_1^{h_0} & \dots p_m^{h_0} \\ p_0^{h_1} & p_1^{h_1} & \dots p_m^{h_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ p_0^{h_{m-c}} & p_1^{h_{m-c}} & \dots p_m^{h_{m-c}} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots 1 \\ q_0 & q_1 & \dots q_n \\ \dots & \dots & \dots \\ q_0^{c-1} & q_1^{c-1} & \dots q_n^{c-1} \\ q_0^{h'_0} & q_1^{h'_0} & \dots q_n^{h'_0} \\ q_0^{h'_1} & q_1^{h'_1} & \dots q_n^{h'_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ q_0^{h'_{n-c}} & q_1^{h'_{n-c}} & \dots q_n^{h'_{n-c}} \end{vmatrix},$$

dove per brevità si è posto

$$\mathrm{P}=\begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots 1 \\ p_0 & p_1 & \dots p_m \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ p_0^m & p_1^m & \dots p_m^m \end{vmatrix}, \quad \mathrm{Q}=\begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots 1 \\ q_0 & q_1 & \dots q_n \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ q_0^n & q_1^n & \dots q_n^n \end{vmatrix},$$

e dove inoltre la sommatoria è estesa a tutti i valori delle h *e delle* h', *per cui*

1°) $\quad c \leq h_0 < h_1 < \dots < h_{m-c}\ ,\ c \leq h'_0 < h'_1 < \dots < h'_{n-c}\,;$

2°) $\quad h_0, h_1, \dots, h_{m-c}, h'_0, h'_1, \dots, h'_{n-c}$

è una qualunque permutazione dei numeri $c, c+1, \dots, m+n-c+1$.

[1] *L'ordine della varietà che annulla i subdeterminanti di un dato grado di un determinante emisimmetrico,* Rend. R. Acc. Lincei, (5), 11, 1902.

Per la prima proposizione del § 6 di una mia Nota [1] si trae:

La formola (I) *è identicamente uguale al determinante di* $(m+n-2c+2)^{simo}$ *ordine, nel quale gli elementi della colonna* $(i+1)^{sima}$ $(i=0,1,\dots,m+n-2c+1)$ *sono*

$$(-1)^i s_i\,,\ (-1)^{i-1} s_{i-1}\,,\dots,\ (-1)^{i-n+c} s_{i-n+c}\,,\ t_i\,,\ t_{i-1}\,,\dots,\ t_{i-m+c}\,,$$

ove per brevità si è posto

$$s_0 = 1\,,\ s_i = \Sigma_i\, p_0\, p_1 \dots p_{i-1} \quad (i = 1, 2, \dots, m+1)\,,$$
$$t_0 = 1\,,\ t_i = \Sigma_i\, q_0\, q_1 \dots q_{i-1} \quad (i = 1, 2, \dots, n+1)\,,$$

e dove inoltre si attribuisce il valore zero alle s_i *d'indice negativo, oppure maggiore di* $m+1$, *ed alle* t_i *d'indice negativo, oppure maggiore di* $n+1$.

Tale risultato, posto così sotto forma di determinante, assume in un certo senso un aspetto più semplice della formola (I). Non occorre poi osservare che la formola (I) è anche identicamente uguale al determinante di $(m+n-2c+2)^{simo}$ ordine, nel quale gli elementi della colonna $(i+1)^{sima}$ $(i=0,1,\dots,m+n-2c+1)$ sono

$$(-1)^i t_i\,,\ (-1)^{i-1} t_{i-1}\,,\dots,\ (-1)^{i-m+c} t_{i-m+c}\,,\ s_i\,,\ s_{i-1}\,,\dots,\ s_{i-n+c}\,,$$

ove si deve tener conto delle precedenti notazioni. Nella Nota della R. Acc. di Torino enuncierò altre formole equivalenti alla (I).

Due notevoli casi particolari di questo problema, che in sostanza equivalgono ad uno solo, si ottengono supponendo nulle tutte le q, oppure nulle tutte le p. In tal caso la formola (I) diventa rispettivamente:

$$\text{(II)} \qquad \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ p_0 & p_1 & \dots & p_m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_0^{c-1} & p_1^{c-1} & \dots & p_m^{c-1} \\ p_0^{n+1} & p_1^{n+1} & \dots & p_m^{n+1} \\ p_0^{n+2} & p_1^{n+2} & \dots & p_m^{n+2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_0^{m+n-c+1} & p_1^{m+n-c+1} & \dots & p_m^{m+n-c+1} \end{vmatrix} : P\,,$$

$$\text{(III)} \qquad \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ q_0 & q_1 & \dots & q_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ q_0^{c-1} & q_1^{c-1} & \dots & q_n^{c-1} \\ q_0^{m+1} & q_1^{m+1} & \dots & q_n^{m+1} \\ q_0^{m+2} & q_1^{m+2} & \dots & q_n^{m+2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ q_0^{m+n-c+1} & q_1^{m+n-c+1} & \dots & q_n^{m+n-c+1} \end{vmatrix} : Q\,.$$

[1] *Alcune proprietà delle funzioni simmetriche caratteristiche*, Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino, 38, 1903.

Queste due formole, per quanto si è detto sopra, si possono rispettivamente così scrivere sotto forma di determinante:

$$(II') \quad \begin{vmatrix} s_{m-c+1} & s_{m-c+2} & \cdots & s_{m+n-2c+1} \\ s_{m-c} & s_{m-c+1} & \cdots & s_{m+n-2c} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ s_{m-n+1} & s_{m-n+2} & \cdots & s_{m-c+1} \end{vmatrix}, \quad (III') \quad \begin{vmatrix} t_{n-c+1} & t_{n-c+2} & \cdots & t_{n+m-2c+1} \\ t_{n-c} & t_{n-c+1} & \cdots & t_{n+m-2c} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ t_{n-m+1} & t_{n-m+2} & \cdots & t_{n-c+1} \end{vmatrix},$$

ove valgono sempre le precedenti notazioni.

La citata formola del prof. Segre si ottiene, come caso particolare dalle formole precedenti, supponendo uguali tra loro le p nelle (II), (II'), oppure uguali tra loro le q nelle (III), (III').

Infine la (I) nel caso particolare $c = \min(m, n)$ costituisce una formola dovuta a S. Roberts [1].

Per le applicazioni geometriche di cui sono suscettibili le mie formole, come pure rispetto a quistioni analoghe a questo problema, rimando alla mia citata Nota da pubblicarsi negli Atti dell'Accademia di Torino.

Fisica. — *I raggi ultravioletti e l'isomeria stereochimica* [2]

Nota del dott. R. Magini, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

1. Le ipotesi sulla configurazione nello spazio delle combinazioni del carbonio hanno condotto ad ammettere e riconoscere l'esistenza di composti isomeri corrispondenti ad una stessa formola di costituzione, facilmente trasformabili gli uni negli altri ed aventi proprietà fisiche e chimiche eguali o quasi eguali. Una tale isomeria, delicata e sottile, è spiegabile e rappresentabile soltanto se messa in relazione colla disposizione relativa nello spazio degli atomi o dei gruppi atomici componenti la molecola.

Un esempio, anzi il più semplice, si ha quando un atomo di carbonio è *asimmetrico*, cioè unito a quattro atomi o gruppi di atomi tutti differenti fra loro; allora, nonostante che sia possibile una sola formola di costituzione e che non sia quindi concepibile una isomeria originata da una differente costituzione, possono esistere due diversi prodotti tetrasostituiti, rappresentabili sotto la forma di due tetraedri irregolari simmetrici rispetto a un piano e quindi non sovrapponibili. È noto che in tal caso, dipendentemente dal senso

(1) *Sur l'ordre des conditions de la coexistence des équations algébriques à plusieurs variables*, Journ. für Math., 67, 1867.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della Università di Pisa.

diverso del giro con cui, rispetto ad un gruppo, possono essere percorsi gli altri gruppi, le due forme sono otticamente inverse e costituiscono i cosidetti *antipodi ottici*. È il caso delle due *asparagine*: l'*ordinaria* (levogira) e la *destrogira dolce* di Piutti.

Un caso poco diverso dal precedente si ha quando due atomi di carbonio asimmetrici sono uniti tra loro per una valenza. Immaginando allora di rappresentare i prodotti sostituiti con due tetraedri uniti per un *vertice*, colla ipotesi che essi possano ruotare liberamente intorno al loro asse comune, sono possibili tre isomeri dipendentemente dalla diversa disposizione dei gruppi in ciascun tetraedro, e cioè il *levogiro*, il *destrogiro*, e l'*inattivo* per compensazione intramolecolare, corrispondente al caso in cui un tetraedro sia inverso all'altro. Un altro isomero inattivo è poi quello che si ottiene facendo il composto *racemico* con un egual numero di molecole destrogire e sinistrogire. Gli *acidi tartarici* offrono un esempio di questa singolare isomeria.

Se si immagina invece che i due precedenti tetraedri sieno uniti per una *costola*, ossia che i due atomi sieno uniti ognuno con due valenze, il sistema non presenta più rotazione libera e sono possibili soltanto due isomeri, la forma *cis* e la forma *trans*. L'esempio classico di questa isomeria è presentato dagli acidi *maleico* e *fumarico*.

Nella presente Nota mi sono proposto, in prosecuzione del lavoro già iniziato con due Note precedenti sugli isomeri *incolori* (1), di studiare gli spettri ultravioletti delle *asparagine*, degli *acidi tartarici*, degli *acidi maleico* e *fumarico*, per vedere se, e sino a qual punto, differenze così delicate di *conformazione molecolare* sono capaci di influire sul fenomeno dell'assorbimento.

2. Asparagine.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO\,.\,OH—C—NH_2 \\ | \\ CO\,.\,NH_2 \end{array} \qquad ; \qquad \begin{array}{l} H_3C \\ | \\ NH_2—C—CO\,.\,OH \\ | \\ CO\,.\,NH_2 \end{array}$$

Ho studiato i prodotti gentilmente messi a disposizione per questo studio dal prof. Piutti. Dati la piccola solubilità ed il leggero potere assorbente dell'asparagina, ho fatto a caldo delle soluzioni corrispondenti a 1 gr. mol. su 3 litri di acqua, per non avere degli assorbimenti troppo deboli, quali appunto sono quelli presentati dalle soluzioni diluite; poi le ho esaminate rapidamente, dopo averle filtrate, mantenendo il liquido verso i 60° ed assicurandomi che non si fossero formati cristallini di precipitazione. Poi, in-

(1) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XII, 2° sem., fasc. 2°, p. 87 e fasc. 7°, p. 260, 1903.

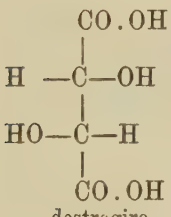
vece di studiare altre soluzioni, ho preferito far variare lo spessore del liquido in esame nel vasetto di assorbimento.

Ho avuto costantemente i seguenti risultati:

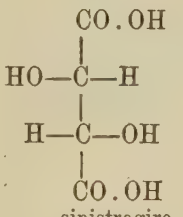
Num. di litri H^2O per 1 gr. mol	Spessore	Lunghezza d'onda λ dell'ultimo raggio trasmesso	
		Aspar. destrogira	Aspar. levogira
3	cm. 1	$\lambda = 2382$	$\lambda = 2382$
»	» 2,2	$\lambda = 2413$	$\lambda = 2413$
»	» 3,3	$\lambda = 2472$	$\lambda = 2472$

Non sembra quindi esistere alcuna differenza nell'assorbimento delle due forme otticamente inverse.

3. Acidi tartarici.



destrogiro



sinistrogiro

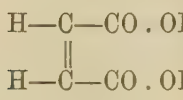
(p. d. f. 170°).

Esaminai i prodotti preparati con somma cortesia per questo studio dal prof. Körner. Anche in questo caso ho preferito far variare lo spessore anzichè la diluizione. Ecco i risultati ottenuti per il *destrogiro* e per il *levogiro*, cioè per le forme *opposte*.

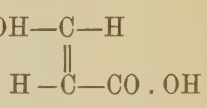
Num. di litri H^2O per 1 gr. mol.	Spessore	Lunghezza d'onda λ dell'ultimo raggio trasmesso	
		Ac. tart. destrogiro	Ac. tart. levogiro
0,470	cm. 1	$\lambda = 2535$	$\lambda = 2535$
»	» 2,2	$\lambda = 2581$	$\lambda = 2581$
»	» 3,3	$\lambda = 2628$	$\lambda = 2628$

Anche il composto *racemico*, studiato e confrontato col destrogiro e levogiro, ma a maggior diluizione, causa la sua piccola solubilità, ha dato gli stessi risultati, malgrado ne differisca per molte proprietà fisiche. Altrettanto avviene per l'*inattivo*.

4. Acido maleico ed acido fumarico.



ac. maleico



ac. fumarico

Esaminai i prodotti di Kalbaum e di Merck e preparai le soluzioni titolate con alcool etilico assoluto. I risultati furono concordanti. Sono riassunti nella seguente tabella quelli ottenuti per le soluzioni studiate sotto lo spessore di un centimetro.

Num. di litri di alcool per 1 gr. molec.	Acido maleico $C_2H_2(CO_2H)_2$ (*cis*) p. d. f. 130° p. m. 116	Δ	Acido fumarico $C_2H_2(CO_2H)_2$ (*trans*) p. d. f. 200° p. m. 116
	$s = 1$ cm.		$s = 1$ cm.
4,873	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 3100$	112	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 3212$
10	» » . . . . $\lambda = 3001$	90	» » . . . . $\lambda = 3091$
20	» » . . . . $\lambda = 2929$	102	» » . . . . $\lambda = 3031$
50	» » . . . . $\lambda = 2912$	61	» » . . . . $\lambda = 2973$
75	» » . . . . $\lambda = 2844$	46	» » . . . . $\lambda = 2890$
100	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2719$	46	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2765$ lo spettro è assai debole sino da 2850.
150	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2625$ in alcune fotografie si scorge lo spettro sino a $\lambda = 2598$, ma è debolissimo.	—	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2625$ le fotografie sono assai più deboli di quelle ottenute coll'acido maleico, ma egualmente estese.
200	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2598$	— 10	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2588$ lo spettro è debole, ma più esteso che per l'acido maleico.
250	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2588$	— 26	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2562$ può ripetersi la osservazione precedente.
400	Trasmesso sino . . $\lambda = 2546$ (*d*)	— 45	Trasmesso sino . . $\lambda = 2501$ (*s*) lo spettro è debole sino da 2630.
600	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2501$	— 18	Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2483$

Num. di litri di alcool per 1 gr. molec.	Acido maleico $C_2H_2(CO_2H)_2$ (*cis*) p. d. f. 130° p. m. 116	Δ	Acido fumarico $C_2H_2(CO_2H)_2$ (*trans*) p. d. f. 200° p. m. 116
800	$s = 1$ cm. Trasmesso sino . . $\lambda = 2413$ (*dd*) lo spettro è assai debole nell'ultima regione, e più che per l'acido fumarico.	— 31	$s = 1$ cm. Trasmesso sino . . . . $\lambda = 2382$ lo spettro è un pó debole fra 2470 e 2420; è debole anche nella regione estrema.
950	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (*d*) lo spettro è sempre un po' debole nella regione prossima a $\lambda = 2382$, ove sembra leggermente troncato; in questa regione è più debole che per l'acido fumarico.	—	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (*s*) lo spettro non differisce dal precedente che per una maggiore intensità: la ultima regione è però invariata e sembra come troncata bruscamente su $\lambda = 2382$.
1200	Trasmesso sino. . . $\lambda = 2382$ (*s*) lo spettro, non molto intenso apparisce come troncato su $\lambda = 2382$; al di là di questo limite non è visibile nessun raggio.	—	Trasmesso sino . . $\lambda = 2382$ (*ss*) lo spettro è nelle ultime regioni più intenso di quello ottenuto dall'acido maleico ed apparisce sempre bruscamente interrotto.
2500	Trasmesso sino . . $\lambda = 2300$ (*d*) si scorgono, specialmente nella parte della fotografia dello spettro che corrisponde alla luce emessa dall'elettrodo positivo, quasi tutti i raggi sino $\lambda = 2300$, ma debolmente sino da $\lambda = 2382$.	—	Trasmesso sino . . $\lambda = 2300$ (*d*) può ripetersi per questo acido l'osservazione fatta qui in fronte per l'acido maleico.

L'assorbimento dei due acidi isomeri non è identico. Sotto lo spessore di un centimetro e per soluzioni concentrate (a soluzioni più concentrate di quella che figura per la prima nella tabella, i due acidi non furono potuti studiare causa la piccola solubilità del fumarico), l'acido maleico è più trasparente del fumarico; poi, verso la soluzione $\frac{1}{150}n$, e cioè in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda = 2625$ all'incirca, i due acidi hanno un assorbimento sensibilmente eguale. Per diluizioni maggiori si rovescia l'andamento dei due acidi ed il maleico diventa più assorbente del fumarico. Infine per diluizioni ancora più forti ed in corrispondenza dell'estremo ultravioletto i due isomeri tornano ad avere sensibilmente lo stesso assorbimento. Tutto ciò risulta ancor più chiaramente dalla seguente tabella e dalla fig. 1, dove sono riportati i risultati sperimentali ottenuti studiando le stesse soluzioni sotto lo spessore di mm. 1,85.

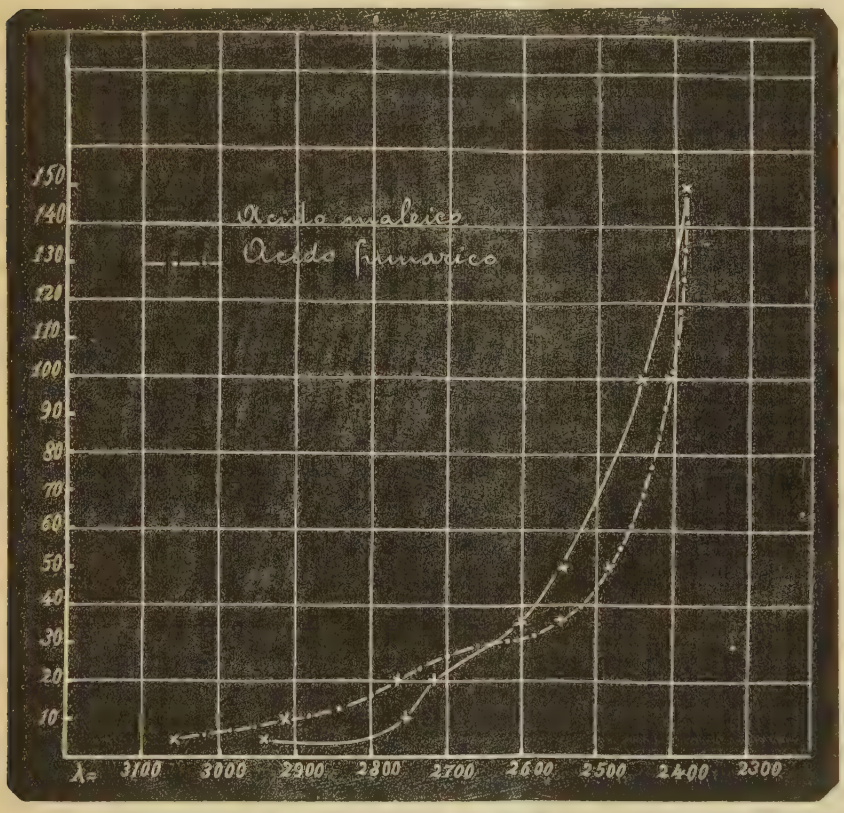
Num. di litri di alcool per 1 gr. mol.	Acido maleico	Δ	Acido fumarico
	s = mm. 1,85		s = mm. 1,85
4,873	Trasmesso sino . . $\lambda = 2937$	120	Trasmesso sino . . $\lambda = 3057$
10	» » . . $\lambda = 2747$	165	» » . . $\lambda = 2912$
20	» » . . $\lambda = 2720$ (*d*)	45	» » . . $\lambda = 2765$ (*i*)
35	» » . . $\lambda = 2599$	— 53	» » . . $\lambda = 2546$
50	» » . . $\lambda = 2546$	— 63	» » . . $\lambda = 2483$
100	» » . . $\lambda = 2439$ (*d*)	— 35	» » . . $\lambda = 2404$
150	» » . . $\lambda = 2382$ (*d*)	—	» » . . $\lambda = 2382$(*ss*)
	lo spettro è un po' debole nell'ultima regione; è debolissimo, specie in confronto di quello dato dal fumarico, da $\lambda = 2395$ a $\lambda = 2382$.		lo spettro è molto intenso e presenta una interruzione brusca su $\lambda = 2382$; al di là non comparisce nessuna riga.

La differenza degli spettri dei due acidi è dunque sotto uno spessore più piccolo, assai più accentuato di quel che non apparisca collo spessore di un centimetro. Per renderci conto di ciò bisogna riflettere che i due isomeri sono fortemente assorbenti; sotto un grosso spessore essi devono tendere a sembrare quasi egualmente *neri*, se così può dirsi, di fronte alla luce ultravioletta; mentre manifestano il loro *colore* caratteristico allorchè lo strato è più sottile. In altre parole deve avvenire per essi quello che accade per due sostanze fortemente colorate e scure, ed i cui toni di colore sieno di poco differenti: il tono rispettivo sarà più facilmente apprezzabile sotto un piccolo spessore che non sotto uno spessore grosso.

Ambedue gli isomeri manifestano poi, sotto i due spessori, un assorbimento fortissimo a principiare da $\lambda = 2382$, ove gli spettri sembrano come troncati bruscamente; se qui non ha luogo una vera e propria banda di assorbimento, esiste certamente per ambedue un minimo di trasparenza. Il fatto che alla diluizione di $\frac{1}{2500} n$ sotto lo spessore di un centimetro sono ancora debolissimi i raggi più refrangibili di $\lambda = 2382$, mentre sono intensi quelli d'onda più lunga, può stare in favore della prima ipotesi.

5. Da tutto quello che è stato detto sin qui, risulta che i due acidi maleico e fumarico, legati da una isomeria stereochimica, mostrano un comportamento *analogo*, ma non identico, rispetto ai raggi ultravioletti e ciò in dipendenza della diversa *posizione* dei carbossili. Ciò è in perfetto accordo con quanto vogliono e lasciano prevedere le moderne teorie chimiche, le quali assegnano appunto ai composti legati da questa isomeria delle differenze chimiche e

fisiche più grandi di quelle che intercedono fra gli isomeri ottici precedentemente studiati e per i quali non sono state trovate differenze sensibili (1). Infatti i due acidi hanno anche differenti i punti di fusione, i calori specifici (2); le conducibilità elettriche e le costanti di dissociazione (3).



Lunghezze d'onda.

Fig. 1.

Concludendo si può dire che:

1° Gli isomeri stereochimici che presentano una concordanza completa in tutte le proprietà all'infuori di una sola, il potere rotatorio, per il quale è invece possibile una differenza, hanno — almeno i composti esaminati — un assorbimento perfettamente *identico*, dipendentemente dall'*eguaglianza delle dimensioni molecolari*;

(1) I. H. Van't Hoff, *Leçons de chimique phisique*, II parte, pag. 122.

(2) Stohman, Kleber e Langbein, J. f. prakt. Chem. 41, pag. 574, 1890.,

(3) Oswald, Abh. d. hgl. Sächs. Ges. d. W. 15, pag. 95, 1889; id. Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 380. 1889.

2° gli isomeri stereochimici nei quali esiste un doppio legame determinante una forma *cis* ed una forma *trans*, come appunto gli *acidi maleico* e *fumarico*, presentano invece un assorbimento spiccatamente *diverso*, ma dello stesso ordine di grandezza, dipendentemente dalla *diversa configurazione delle rispettive molecole.*

La *configurazione* della molecola ha quindi un'influenza decisiva sull'assorbimento dei composti, e l'assorbimento stesso non è una *proprietà additiva.* Se infatti così non fosse gli *isomeri di posizione* dovrebbero avere gli stessi spettri di assorbimento.

Chimica. — *Ricerche sulla parasantonide e sull'acido parasantonico* (1). Nota III di L. Francesconi, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

L'acido parasantonico si ottenne dalla parasantonide per breve riscaldamento con soluzione di un alcali caustico o con una soluzione concentrata di acido cloridrico (2).

Esso cristallizza facilmente da tutti i solventi, in grossi cristalli trimetrici (3). È solubile nell'alcool, nell'etere acetico, nel cloroformio e cloruro di carbonio. Fonde a 170° previo rammollimento.

È otticamente attivo. In soluzione cloroformica (4).

$$\alpha_D = -98°,51.$$

Coll'anidride acetica, cloruro di acetile, pentacloruro di fosforo ridà la parasantonide.

È un acido energico; decompone i carbonati e si eterifica facilmente in soluzione alcoolica per mezzo dell'acido cloridrico gassoso. I suoi eteri a differenza dell'acido, hanno un punto di fusione netto e caratteristico.

L'etere metilico fonde a 183°,84°. . $\alpha_D = -15°$.

L'etere etilico fonde a 172° . $\alpha_D = -99°,89$.

Azione dell'idrossilammina sull'acido parasantonico. Comp. $C^{12}H^{15}O^4N$. L'acido parasantonico ed i suoi eteri composti non reagiscono con l'idrossilammina in soluzione idroalcoolica in presenza di carbonato di calcio, a differenza degli acidi santonico e metasantonico e dei loro eteri che danno le monoossime.

D'altra parte l'acido reagisce in soluzione alcalina in presenza di un forte eccesso di idrossilammina con una sola molecola di questa sostanza, per

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) S. Cannizzaro e Valente, J. 1878.

(3) Stüver, Gazz. 8, pag. 340.

(4) Carnelutti e Nasini, Ber. 13, pag. 2210.

dare origine ad un composto della formola $C^{15}H^{21}O^4N$, a differenza degli acidi santonico e metasantonico, i quali in simili condizioni dànno le diossime.

Per ottenere il composto suddetto si opera come segue: l'acido parasantonico si discioglie nella potassa caustica in modo da avere la soluzione fortemente alcalina ed a questa, riscaldata a b. m, si vanno aggiungendo a poco a poco soluzioni equivalenti di cloridrato di idrossilammina e di idrato potassico.

Per 10 grammi di acido parasantonico si aggiungono, in circa due giorni, grammi 15 di cloridrato di idrossilammina, quantità corrispondente a cinque molecole.

Si acidifica quindi la soluzione con acido cloridrico e si ottiene così il composto bianco, cristallino, puro ed in quantità teorica. Cristallizza facilmente da tutti i solventi comuni: dall'alcool in prismi allungati brillanti ed in poliedri cubiformi, dall'etere acetico per raffreddamento in cristalli tutti cubiformi. Fonde a 239°,40°, imbrunisce dapprima, poi svolge gas.

Analisi:

sost. gr. 0,2684 : CO^2 gr. 0,6363 : H^2O gr. 0,2030
» » 0,3105 : N cc. 14 : H = 6449 : T = 17°.

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{21}O^4N$	Trovato
C %	64,51	64,69
H	7,52	8,40
N	5,02	5,15

Potere rotatorio. Gr. 0,1222 disciolti in 25 cc. di alcool alla T = 28°, deviarono di 0°,99 a sinistra, da cui $\alpha = -92°,7$. — Questo composto, benchè ne abbia la composizione, pur non può considerarsi come la vera ossima dell'acido parasantonico, del tipo della santoninossima e di quella dell'acido santonico, perchè riscaldata in seno all'acido cloridrico diluito ne cristallizza per raffreddamento inalterato, e nella soluzione non si rivelano tracce di idrossilammina. Per azione dell'anidride acetica, elimina gli elementi dell'acqua e dà una *anidride* $C^{15}H^{19}O^3N$.

Per ottenere questa anidride si discioglie il precedente composto (gr. 1,5) nell'anidride acetica (cc. 25) e si riscalda per due ore circa a b. m; poi si distilla a pressione ridotta sino a che rimangono 5 o 6 cc. di soluzione, alla quale poi si aggiungono circa 30 cc. di etere.

Dopo qualche tempo cristallizza il composto, il quale si raccoglie e poi si agita con soluzione di carbonato sodico ed etere al fine di liberarlo da un poco di acido non trasformato.

Dall'etere, nel quale rimane disciolto, cristallizza per svaporamento in prismi lunghi e sottili fusibili a 171°-72°.

È insolubile nei carbonati alcalini; difficilmente solubile negli alcali caustici; si discioglie nella potassa alcoolica trasformandosi nel composto precedentemente descritto fusibile a 239°,240.

Analisi:

sost. gr. 0,2035 : CO^2 gr. 0,5112 : H^2O gr. 0,1396

» » 0,2730 : N cc. 11,3 H = 755 : T = 14

	Calcolato per $C^{15}H^{19}O^3N$	Trovato
C %	68,96	68,51
H	7,27	7,62
N	5,36	5,02

Potere rotatorio gr. 0,3303 di sostanza disciolti in 50 cc. di alcool, deviarono a destra di 2°,93 in un tubo di 220 mm., da cui

$$\alpha_D = + 201°,7.$$

Azione del bromo sull'acido parasantonico.

Acido bibromoparasantonico $C^{15}H^{18}Br^2O^4$. — Le condizioni migliori per ottenere questo prodotto sono le seguenti: Si disciolgono gr. 10 di acido parasantonico ben secco in 150 cc. di cloroformio puro ed anidro; si raffredda la soluzione con ghiaccio e vi si fa gocciolare lentamente (in due giorni circa) una soluzione di grammi 12,6 di bromo in 10 o 12 cc. di cloroformio. In principio l'assorbimento del bromo si fa spesso aspettare, ma dopo incominciato procede abbastanza rapidamente e torna a divenire stentato verso la fine, per quanto si smetta di raffreddare la soluzione col ghiaccio. (Dopo le ultime goccie di bromo la colorazione rossa rimane persistente anche per alcuni giorni alla temperatura ordinaria). Si distilla la soluzione cloroformica, che svolge abbondantissimo l'acido bromidrico, nel vuoto a b. m; quindi il residuo vischioso si versa su larga capsula e si tiene nel vuoto sulla calce. Dopo qualche giorno incominciano a separarsi dei cristallini che si raggruppano a rose, e finalmente si ha tutta una massa cristallina, la quale si purifica disciogliendola due o tre volte nell'etere anidro e facendola cristallizzare per aggiunta di ligroina. Si ottiene così bianca, in piccoli prismi che spesso si raggruppano in mamelloncini; fonde a 176°77°, decomponendosi. È poco solubile nell'etere, facilmente solubile nell'etere acetico, nell'alcool, insolubile nella ligroina. Con acqua bollente, con i carbonati ed idrati alcalini, perde facilmente il bromo; riscaldata lungamente a 125° non si altera, a 145°, 150° imbrunisce.

Analisi:

sost. gr. 0,4340 : CO^2 = 0,6829 : H^2O = 0,1692

» » 0,5086 : BrAg = 0,4483 (1)

(1) La determinazione di C H si fece con cromato di piombo, e quella di Br facendo bollire il bibromuro con una soluzione di carbonato sodico per mezz'ora; acidificando con acido nitrico e precipitando con nitrato di argento.

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{18}Br^2O^4$	Trovato
C °/₀	42,65	42,91
H	4,26	4,33
Br	37,49	37,91

Potere rotatorio: sost. gr. 0,8480 disciolti in 25 cc. di alcool assoluto diedero una decorazione a destra di 2°,09 da cui:

$$(\alpha)_D = + 28°,0.$$

Il bibromuro per riduzione si converte in acido parasantonico. — Grammi 5 di bibromuro si disciolgono in 100 cc. di alcool 50 °/₀; si acidifica la soluzione con 50 cc. di HCl e si aggiunge zinco in polvere mentre si riscalda a b. m.

Dopo sette od otto ore la riduzione è completa. L'acido parasantonico si è identificato alle sue proprietà, e trasformandolo negli eteri metilico ed etilico e nelle parasantonide.

Eterificazione dell'acido bibromoparasantonico. — Questo acido si discioglie nell'alcool etilico al 95 °/₀, si satura la soluzione di acido bromidrico gassoso e si lascia a sè a temperatura ordinaria per circa due giorni. Si distilla quindi la soluzione nel vuoto a b. m. ed il residuo si riprende con acqua e carbonato sodico.

Da questa reazione si ottiene un miscuglio di parecchie sostanze alcune solubili ,altre insolubili nei carbonati alcalini; però la maggior parte del prodotto è costituito di due o tre sostanze insolubili, la di cui separazione è oltremodo difficile avendo pochissimo diversa la solubilità nei comuni solventi e non potendosi disporre di grandi quantità di sostanza.

Dopo un grande numero di cristallizzazioni frazionate, fatte per lentissimo svaporamento del solvente (miscuglio di etere e ligroina) e scelta meccanica dei cristalli, si è potuto isolare uno dei prodotti fusibile a 93°,95 che sembra essere il principale nella reazione.

Esso si presenta in grosse tavole trasparenti, ed è accompagnato da altre sostanze non aventi forma cristallina ben determinata e che fondono a temperatura superiore ma dentro un grande numero di gradi.

La sostanza fusibile a 93°,95° è facilmente solubile nell'etere, nell'etere acetico, nell'alcool, poco nella ligroina. È insolubile nei carbonati alcalini; e dalle analisi risulterebbe avere la seguente formola: $C^{15}H^{21}O^4Br$, cioè sarebbe un *etere monoetilico di un acido monobromurato*; e deriverebbe dall'acido bibromoparasantonico per eterificazione del carbossile e simultanea eliminazione di acido bromidrico.

1ª Analisi della distanza non ancor pura, fusibile a 85°,95° (1):

sost. gr. 0,3651 : CO^2 gr. 0,7283 : H^2O gr. 0,2028

» » 0,3189 : NO^3Ag $\frac{N}{10}$ cc. 8,4

2ª Analisi della sostanza più pura fus. 93°,95°:

sost. gr. 0,2992 : CO^2 gr. 0,6066 : H^2O = 9,1676

» » 0,3133 : BrAg 0,1543

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{21}O^4Br$	Trovato	
		I.	II.
C %	55,28	54,40	55,25
H	5,74	6,17	6,23
Br	21,65	20,94	20,95

Acido diossiparasantonico $C^{15}H^{20}O^6$. — L'acido bibromoparasantonico riscaldato lungamente in seno all'acqua, a poco a poco si discioglio e trasforma nell'acido $C^{15}H^{20}O^6$.

La trasformazione avviene rapida e completa riscaldandolo in una soluzione di carbonato alcalino. Si acidifica la soluzione con acido cloridrico diluito, e si estrae l'acido diossiparasantonico agitando ripetutamente con etere dal quale si separa dapprima vischioso e poi lentamente cristallizza. È facilmente solubile nell'alcool e nell'etere acetico, poco nell'etere; si presenta in cristallini cubiformi brillanti; purissimo fonde a 206°-207°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2523 CO^2 = 0,5603 HO^2 = 0,1551

da cui:

Calcolato per $C^{15}H^{20}O^6$	Trovato
C % 60,81	60,56
H 6,75	6,83

La reazione avviene secondo l'equazione seguente:

$$C^{15}H^{18}O^4Br^2 + 2H^2O = 2BrH + C^{15}H^{20}O^6$$

Potere rotatorio: gr. 0,3604 disciolti in 25 cc. di alcool alla T = 25°4, deviarono di 3°,48 a sinistra, da cui

$$(\alpha)_D = -109°,7 .$$

Sale di bario $C^{15}H^{18}O^6Ba + H^2O$. — Si ottiene disciogliendo l'acido (gr. 0,5904) nell'acqua bollente, aggiungendo barite titolata sino a reazione

(1) Le combustioni si fecero col cromato di piombo, e le determinazioni del bromo col metodo di Vohlard.

alcalina ed eliminando l'eccesso di questa con anidride carbonica, Il residuo portato a secco a 100°, pesa gr. 0,8962; mentre il calcolato per $C^{15}H^{18}O^2Ba + H^2O$ = gr. 0,8950. Questo sale è facilmente solubile nell'acqua.

Acido deidro-diossiparasantonico $C^{15}H^{18}O^5$. — Si ottiene dal bibromoparasantonico con gli alcali caustici. Gr. 1,00 di bibromo si aggiungono ad una soluzione acquosa di soda caustica (gr. 2,5 di NaOH in 10 cc. di acqua), e si riscalda a b. m. per 10 minuti. Dalla soluzione leggermente giallognola saturata dapprima con anidride carbonica e filtrata, si mette in libertà l'acido con acido cloridrico diluito. La parte di esso che rimane disciolta nell'acqua si estrae con etere. L'acido si ottiene in tal modo puro cristallizzato e con rendimento teorico, mentre se si prepara con gli alcali in soluzione alcoolica si ha sempre mescolato con materia resinosa. Con gli alcali acquosi, anche partendo dal bibromoparasantonico impuro, si ha l'acido puro. Questo acido è facilmente solubile nell'alcool e nell'etere acetico dal quale cristallizza talvolta in aghi che si raggruppano a rosa; è discretamente solubile in etere, insolubile in ligroina. Cristallizza dall'acqua bollente per raffreddamento in prismi molto allungati microscopici; nell'acqua fredda si scioglie circa 1 %. Il miglior solvente per purificarlo è un miscuglio di etere acetico ed etere di petrolio. Fonde a 187°-88°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2317 CO^2 = 0,5505 H^2O = 0,1337

da cui:

Calcolato per $C^{15}H^{18}O^5$	Trovato
C % 64,74	64,79
H 6,47	6,41

La reazione avviene secondo l'equazione seguente

$$C^{15}H^{18}O^4Br^2 + 2NaOH = H^2O + 2BrNa + C^{15}H^{18}O^5$$

Potere rotatorio: sost. gr. 0,6559 disciolti in 25 cc. di alcool alla T = 27,2, deviarono di 1°,82 a sinistra, da cui

$$(\alpha)_D = -31°,55.$$

Sale di bario $C^{15}H^{16}O^5Ba + H^2O$. — Si discioglie l'acido (gr. 0,4157) nell'acqua bollente, si aggiunge una goccia di tintura di tornasole, poi una soluzione titolata di idrato baritico. La soluzione cambia di colore con una molecola di barite per una di acido. In seguito, operando come nella preparazione del sale di bario dell'acido diossiparasantonico, si ottennero gr. 0,6432, mentre il calcolato per $C^{15}H^{16}O^5Ba + H^2O$ = gr. 0,6444. Questo sale è cristallino e facilmente solubile nell'acqua.

Sale di argento $C^{15}H^{16}O^5Ag^2$. — Si ottiene dal precedente col nitrato di argento. È un precipitato bianco leggermente alterabile alla luce; alquanto

solubile nell'acqua, ne cristallizza in bellissimi aghi brillanti. Con l'acido nitrico ridà l'acido deidrodiossiparasantonico.

Analisi:

Sost. gr. 0,3909 : $CO^2 = 0,5155$: $H^2O = 0,1195$ $Ag = 0,1716$

da cui:

	C %	H	Ag
Calcolato per $C^{15}H^{16}O^5Ag^2$ =	35,85	3,18	43,28
Trovato	35,96	3,39	43,64

Etere dietilico. — Dal sale di argento con joduro di etile. È una sostanza vischiosa.

L'acido deidro-diossiparasantonico non si combina con l'idrossilamina in presenza di carbonato di calcio a caldo; non si combina con l'anidride acetica; ossidato con permanganato potassico in soluzione alcalina non dà che acido ossalico. *Si trasforma nell'acido diossiparasantonico* (fus. 207°) con gli alcali caustici ad elevata temperatura. Si riscaldano gr. 5,5 di acido fusibile a 186°-87 con gr. 1,5 di NaOH alla temperatura di 250° per otto o dieci minuti. Il residuo si riprende con acqua, si satura con anidride carbonica, si filtra ed acidifica con acido cloridrico diluito. Si porta quindi a secco evaporando nel vuoto sull'acido solforico; nel residuo insieme col cloruro di sodio si ha una materia vischiosa la quale con acqua diviene dura cristallina, e che raccolta su filtro, lavata e cristallizzata dall'acqua e poi dell'etere acetico e ligroina, fonde a 206-207°. Anche nella forma cristallina corrisponde all'acido diossiparasantonico.

L'acido deidro-diossiparasantonico si combina con l'acido cloridrico e dà la

Cloridrina dell'acido deidrodiossiparasantonico $C^{15}H^{19}O^5Cl$. — Questo composto non si ottiene facendo passare l'acido cloridrico gassoso sulla soluzione cloroformica dell'acido, si ha però facilmente disciogliendo questo nell'acido cloridrico concentrato e riscaldando a b. m. per due o tre ore in corrente di acido cloridrico gassoso. Dopo qualche tempo si deposita dalla soluzione cloridrica una polvere cristallina, la quale raccolta, lavata e cristallizzata dall'acqua a dall'alcool bollente si presenta in aghi lunghi sottili lucenti. Fonde a 204°-205°. È facilmente solubile nell'etere acetico, nell'alcool e nell'acqua bollente. Venne seccata a 100° ed analizzata.

Sost. gr. 0,2791 consumarono cc. 9,25 di NO^3Ag $\frac{N}{10}$

da cui:

Calcolato per $C^{15}H^{19}O^5Cl$	$Cl = 11,28$
Trovato	11,75

Potere rotatorio: sost. gr. 0,1548 disciolti in 25 cc. di alcool alla T. = 25°, deviarono di 0°,32 a sinistra; da cui:

$$(\alpha)_D = -23,5$$

Cloridrina dell'etere dietil-deidro diossiparasantonico $C^{19}H^{27}O^5$. Cl. — Si ottiene saturando con acido cloridrico gassoso la soluzione alcoolica dell'etere dietilico (ottenuto dal sale di argento con joduro di etile) o meglio la soluzione alcoolica etilica dell'acido deidrodiossiparasantonico. La soluzione satura si lascia a sè per venti ore circa, poi si distilla la maggior parte dell'alcool, e si versa il residuo in una soluzione diluita di carbonato sodico. Il precipitato solido cristallino, si purifica cristallizzandolo ancora dall'etere acetico. È poco solubile nell'alcool e nell'etere; si presenta in laminette di lucentezza grassa; fonde a 170-71°.

Analisi:

I.	Sost. gr. 0,2279	CO^2. 0,5091	H^2O = 0,1503
II.	» » 0,2202	» 0,4961	» 0,1482
III.	» » 0,3126	consumarono cc. 8,50 di NO^3Ag $\frac{N}{10}$	

da cui:

		C	H	Cl
Calcolato per $C^{19}H^{27}O^5Cl$		61,54	7,28	9,58
Trovato:	I	60,92	7,33	
	II	61,44	7,38	
	III	.	.	9,64

Potere rotatorio: sost. gr. 0,4028 disciolti in 25 cc. di alcool alla T = 26°, deviarono di 2°,86 a sinistra, da cui:

$$(\alpha)_D = -97°,0.$$

Questa cloridrina si saponifica facilmente con gli alcali caustici e dà la cloridrina dell'acido

Cloridrine degli eteri dimetilico e *dibenzilico*. — Si ottengono come la precedente, saturando con acido cloridrico gassoso le soluzioni dell'acido nell'alcool metilico e benzilico.

La cloridrina dell'etere dimetilico fonde a 146°, quella dell'etere dibenzilico a 129°-30.

Con una soluzione di carbonato sodico bollente danno la cloridrina delacido.

Chimica. — *La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi* [1]. Nota I di Giovanni Pellini, presentata dal Corrispondente R. Nasini.

Nei trattati di analisi chimica quantitativa per elettrolisi non è fatto cenno ad un metodo di determinazione del tellurio. La letteratura su questo argomento è assai scarsa. Soltanto è detto che il tellurio viene dalle soluzioni acide od alcaline molto più facilmente ridotto che il selenio [2].

Qualche cenno che più si avvicina al tentativo di una determinazione quantitativa si trova in lavori di Schucht [3] e di Schicht [4]. Più tardi Schucht [5] dice che tanto il selenio come il tellurio vengono completamente e facilmente ridotti dalla corrente in soluzione acida od alcalina: però con l'impiego di una debole corrente il tellurio si deposita quasi sempre in modo che poi si stacca, e spesso vengono a nuotare nel liquido delle particelle di tellurio: con correnti intense il deposito è polverulento. Si formano inoltre dei depositi metallici all'anodo. Come avviene per l'arsenico e per l'antimonio, l'idrogeno che si separa al polo negativo si combina in parte col tellurio ridotto formando idrogeno tellurato, che rimane sciolto nel liquido, e, venendo in contatto per diffusione con l'ossigeno sviluppato all'anodo, vi forma un deposito polverulento di tellurio.

Più recentemente i signori Norris, Fay, Edgerly [6] a proposito di uno studio sulla preparazione del tellurio puro, fanno un piccolo accenno ad un tentativo di deposizione elettrolitica del tellurio. Esso venne depositato da soluzione nitrica, cloridrica e in soluzione di tellurito alcalino. Questi autori dicono che vennero applicati per il tellurio gli stessi metodi che si impiegano per l'antimonio, ma che in tutti i modi il deposito che si forma è amorfo fioccoso, cioè in condizioni sfavorevoli per una determinazione quantitativa [7].

Il tellurio è l'elemento più vicino nella serie elettrolitica all'antimonio, e le analogie spiccate con questo elemento facevano intravedere come ancora possibile la riuscita della sua determinazione malgrado i tentativi fatti dagli altri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.
(2) F. Peters, *Angewandte Elektrochemie,* Band II, pag. 120.
(3) Jahresbericht der Chemie, Anno 1880, pp. 174 e 1143.
(4) Jahresbericht der Chemie, Anno 1880, pag. 1144.
(5) Zeitschrift für analytische Chemie 22, pag. 495 (1883).
(6) Chemical News, vol. *82,* pag. 203 (1900).
(7) Vedi anche Whitehead, Jour. Am. Chem. Soc. *17,* 849.

Nelle assai numerose esperienze da me eseguite risultò che la condizione più sfavorevole era quella di avere un deposito tutto aderente per modo, che fosse possibile la lavatura del deposito senza alcuna perdita.

Io ritengo di essere riuscito nello scopo seguendo le norme che ora descriverò, benchè sia desiderabile, come mi propongo di studiare, che l'aderenza del deposito si possa ottenere in condizioni ancor più favorevoli.

La riduzione dell'anidride tellurosa in soluzione nitrica, cloridrica, solforica, si opera con facilità, ma il deposito che sul principio e per buona parte dell'elettrolisi si mantiene ben aderente, sulla fine si stacca in modo notevole. Non altrimenti avviene della elettrolisi dei telluriti alcalini. Anzi in questo caso, ed in presenza di una quantità un po' eccedente di base, si forma un po' di tellururo alcalino che poi viene scomposto dall'ossigeno che si svolge all'anodo ed il tellurio si deposita polverolento (1). Nella elettrolisi in soluzione di solfuro ammonico o sodico non si ha nessun risultato; il tellurio difficilmente si deposita al catodo aderente anche in principio, ma bensì polverolento. In generale venne osservato come le soluzioni acide si prestano all'elettrolisi meglio che le soluzioni alcaline.

I migliori risultati che io ho ottenuto furono dati dalla elettrolisi della soluzione dell'anidride tellurosa in acido cloridrico in presenza di sali organici, ossalato ammonico e specialmente in presenza di tartrato acido ammonico. L'azione del tartrato ammonico potrebbe essere in parte spiegata con la proprietà che il tellurio ha di formare composti analoghi al tartaro emetico, cioè tartrati doppî di K, Na, Li e di tellurile (2). Questo metodo venne impiegato da Classen e v. Reis (3) per la determinazione dell'antimonio. Il deposito di antimonio che si ottiene in tal modo è molto aderente: solo questo metodo non è molto pratico a causa della lunga durata dell'elettrolisi.

Una quantità pesata di anidride tellurosa pura (gr. 0,1-0,2) viene sciolta in cm^3. 5 di acido cloridrico concentrato, poi si aggiungono circa 100-120 cm^3. di soluzione satura a freddo di tartrato acido ammonico, e si versa il liquido nella capsula di Classen a superficie matta, aggiungendo acqua fino a raggiungere il volume totale di circa 160-170 cm^3. Come anodo venne impiegato un filo di platino ravvolto a spirale. Si elettrolizza con una densità di corrente $ND_{100} = 0{,}02$ Ampère in principio dell'elettrolisi, che viene progressivamente ridotta a $ND_{100} = 0{,}014$ quando l'elettrolisi è molto inoltrata. La differenza di potenziale agli elettrodi è di 1,85-2,2 Volt. La temperatura che ha una importanza notevole nella elettrolisi, deve stare

(1) Himly, Jahresbericht der Chemie 1877, pag. 213.

(2) Klein, Comptes rendus *102*, 47 (1886) = Brauner, Monatsh. f. Chemie 1889, 434 = Becker, Liebig's Ann. *180*, 262.

(3) Berichte *14*, 1629 (1881).

entro i limiti di 55°-65°, mentre che il volume del liquido viene mantenuto costante per aggiunta successiva di acqua.

Il miglior metodo per riconoscere la fine della elettrolisi, è quello di saggiare il liquido (circa 2 cm.) addizionato di poche goccie di acido cloridrico e scaldato, con un po' di cloruro stannoso. Se dopo un po' di tempo ed osservando per riflessione sopra fondo bianco non si osserva nessuna colorazione bruna o solamente un piccolissimo imbrunimento, l'elettrolisi è finita. La reazione con cloruro stannoso

$$H_2 Te O_3 + 2 Sn Cl_2 + 4 HCl = Te + 2 Sn Cl_4 + 3 H_2 O$$

è assai sensibile (1 p. in 600000 secondo Fischer (1)): non è ostacolata dalla presenza del tartrato ammonico. Per prove istituite si lasciano svelare gr. 0,0001 di tellurio presente in tutto il contenuto della capsula.

È utilissimo, per la buona aderenza del deposito, non protrarre l'elettrolisi oltre il tempo strettamente necessario alla completa deposizione.

La lavatura deve essere fatta senza interrompere la corrente ed avendo massima cura che i bordi del deposito metallico non siano mai in contatto con l'ossigeno dell'aria. È noto infatti come il tellurio precipitato di fresco da soluzione cloridrica si ossidi con rapidità, per cui parte di esso passa di nuovo in soluzione sotto forma di tetracloruro. Ho osservato che quando si lava il deposito con acqua fredda, malgrado la corrente non sia interrotta, avviene gradatamente col prolungarsi del lavaggio una ossidazione rilevante, svelata da una reazione con $Sn Cl_2$ fortissima nelle acque di lavaggio. Perciò i valori trovati sono inferiori al vero di qualche milligrammo.

Migliori risultati si ottengono quando la lavatura si faccia con acqua bollita e priva di aria: ma anche in questo caso è possibile riscontrare sempre una piccola reazione nelle acque di lavatura. A questo ultimo inconveniente si rimedia totalmente quando la lavatura sia fatta con acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica.

Poscia, interrotta la corrente, si decanta il liquido della capsula con precauzione, si lava il deposito una volta con alcool allungato poi un paio di volte con alcool assoluto. È in questa lavatura che si presenta l'unico pericolo di un tenuissimo distacco, quando non si abbia la cura di procedere con la massima delicatezza. Infine il deposito si secca in stufa a 100° per quindici minuti e poi si pesa.

Nella tabella qui riportata, le prime tre esperienze si riferiscono ad operazioni in cui la lavatura del deposito venne fatta con acqua semplicemente bollita: i risultati benchè sufficientemente concordanti, sono però affetti dalla causa di errore sopra citata. Le esperienze seguenti si riferiscono ad

(1) Gmelin-Krant, vol. II, parte II, pag 936.

operazioni dove la lavatura venne fatta con acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica.

Te = 127,6.

TeO_2 impiegato gr.	Tellurio calcolato gr.	Tellurio trovato gr.	Errore gr.	Densità di corrente per 100 qcm.	Temperatura	Durata in ore	Aspetto del deposito
0,1956	0,1563	0,1562	— 0,0001	0,014 — 0,012	62° — 69°	9 1/4	nero, opaco
0,1586	0,1268	0,1266	— 0,0002	0,014	55° — 63°	7 3/4	» »
0,2206	0,1763	0,1754	— 0,0009	0,02 — 0,014	55° — 65°	9 3/4	» »
0,1791	0,1431	0,1432	+ 0,0001	0,016 — 0,013	55° — 65°	8 1/2	» »
0,2108	0,1685	0,1682	— 0,0003	0,02 — 0,014	60°	8 1/2	» »
0,1306	0,1044	0,1044	± 0,0000	0,022 — 0,014	65° — 67°	7	» »

La capsula viene pulita facilmente e completamente dal deposito mediante trattamento con acido nitrico di media concentrazione.

L'anodo non viene attaccato dal cloro che si svolge nella elettrolisi.

Se i valori sopra esposti della densità di corrente vengono aumentati in principio della elettrolisi, si può arrivare alcune volte a buone determinazioni, ma l'operazione non è sempre di sicura riuscita.

In una operazione vennero deposti da gr. 0,3392 di TeO_2, gr. 0,2704 di tellurio ben aderente in 10 ore ($ND_{100} = 0{,}03\text{-}0{,}02$) essendo Te cal. = 0,2711. È questa la quantità massima finora deposta, ed è prevedibile come si potrà arrivare ad un deposito maggiore, variando opportunamente le condizioni dell'esperienza.

Se invece della capsula a superficie matta si impiega quella a superficie lucente, non è possibile ottenere un deposito aderente con una quantità di elltturio superiore a gr. 0,05.

Come si vede dalla tabella, i risultati ottenuti sono assai buoni. Così che, per la sua esattezza questo metodo appare uno dei più indicati nell'analisi del tellurio dai composti RX_4.

E questo risultato non mi sembra privo di interesse, quando si consideri come la questione del vero peso atomico del tellurio, malgrado le recenti ricerche, abbia acquistato maggiore importanza. Metodi di analisi diversi uniti allo studio di svariati composti di cui si possa fare possibilmente l'analisi completa, saranno la miglior prova della fiducia che si dovrà prestare al valore di 127,6 costantemente ottenuto nelle determinazioni antiche e recenti del peso atomico del tellurio.

Fisiologia. — *I movimenti riflessi dell'orecchio esterno delle cavie nell'aria rarefatta: e la sensibilità auditiva dell'uomo nella depressione barometrica* (1). Nota II del dott. Alberto Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

Werner Rosenthal (2), in questo stesso laboratorio intraprese una serie di ricerche sulle rane per studiare nei muscoli della gamba l'influenza dell'aria rarefatta sulla curva della fatica. Le sue conclusioni furono che la depressione barometrica non esercita alcuna azione sul muscolo, nè sul sistema nervoso; e che le variazioni che fanno allontanare la curva della fatica dalla linea normale, dipendevano dall'evaporazione e dal raffreddamento del muscolo. Questi risultati, come accenna Rosenthal nel suo lavoro, erano contrarî a quelli ottenuti da Aldini, Creve e Fowler, i quali trovarono che l'eccitabilità sotto alla campana pneumatica diminuisce e scompare prima che nell'aria normale, ma che anche nell'aria rarefatta essa si conserva per parecchie ore. La causa di questa divergenza, secondo Rosenthal, dipenderebbe dal modo con cui veniva condotta l'esperienza. Tuttavia i risultati ottenuti da questo autore mi parvero in contraddizione con molte osservazioni fatte da alpinisti e aereonauti. Gli esperimenti sull'uomo e sugli animali, mi avevano convinto che il sistema nervoso ed i muscoli debbano alterarsi quando la pressione dell'aria diminuisce oltre un certo limite.

Dietro consiglio del prof. Mosso, ho studiato l'influenza dell'aria rarefatta sul riflesso del padiglione che ho descritto nella nota precedente sulle cavie. (3). Con questo metodo mi servivo anch'io della contrazione muscolare come indice dell'eccitabilità nervosa, ma il muscolo rimaneva in sito; e non si alteravano le condizioni della circolazione, della temperatura e dell'evaporazione; e poichè il muscolo veniva eccitato non con stimoli elettrici, ma per via riflessa con stimoli acustici, la sostanza muscolare non subiva alcuna influenza dall'eccitamento stesso.

A tale scopo mettevo sotto una grande campana pneumatica, una cavia fissata su un piccolo tavolo di contenzione e registravo i movimenti riflessi dei due padiglioni su un cilindro affumicato fatto girare sotto alla campana stessa. Gli stimoli acustici venivano prodotti direttamente sotto alla campana, col metodo che ho descritto nella memoria precedente sul riflesso del padiglione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Torino.

(2) W. Rosenthal, *Hat die Verminderung des Luftdruckes einen Einfluss auf die Muskeln und das Nervensystem des Frosches?* Arch. f. Anat. und Phys. 1895 (Physiologische Abteilung).

(3) A. Aggazzotti, *I movimenti riflessi che produconsi per mezzo dei suoni nell'orecchio esterno delle cavie.* Rend. R. Accad. dei Lincei, fasc. 5°, 2° sem., 1903.

Il corpo sonoro era mantenuto da un apposito sostegno a pochi centimetri dalle orecchie dell'animale, per diminuire il più possibile lo strato d'aria interposto. Lo stimolo che veniva così prodotto era ultra massimale e provocava perciò il massimo dell'escursione riflessa.

Durante l'esperienza l'aria si conservava normale, sia per la grande capacità della campana, sia per il forte potere aspirante della pompa che permetteva un'abbondante ventilazione. Ciò controllai con l'analisi dell'aria tolta direttamente dalla campana in diversi momenti. Anche la temperatura per la forte ventilazione rimaneva quasi costante.

La fatica dei riflessi nell'aria rarefatta.

I tracciati dei riflessi del padiglione auricolare sono molto diversi nell'aria normale ed in quella rarefatta. La diversità nella eccitabilità dei centri

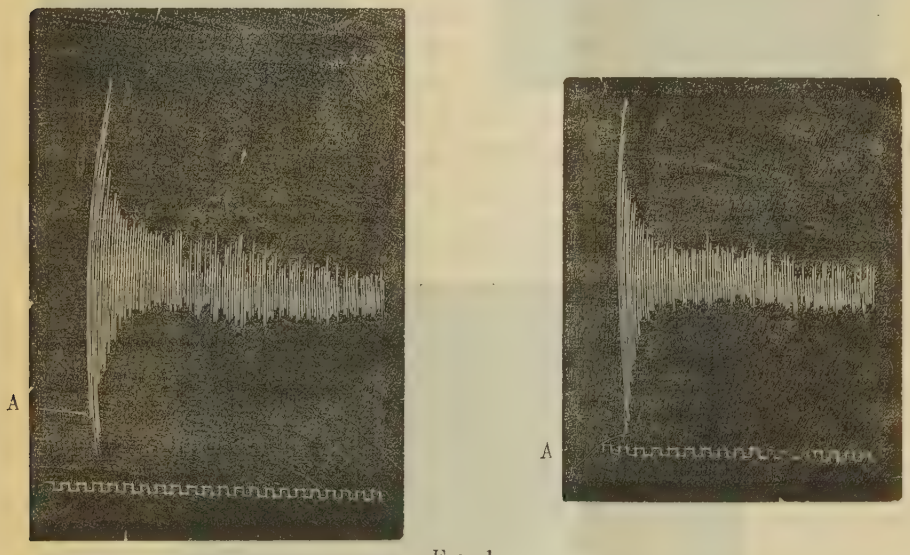


Fig. 1.

Due tracciati del riflesso del padiglione alla pressione di 752 mm. — Frequenza degli stimoli acustici 3 al secondo. — Tempo = 2″.

nervosi, quando diminuisce la pressione barometrica appare evidente dal fatto che nell'aria rarefatta per ottenere un tracciato in cui le contrazioni riflesse sieno sempre uguali, occorrono degli stimoli più lenti che non nella pressione normale. Gli eccitamenti fatti ogni 2 o 3 secondi sono spesso già troppo rapidi, ed invece alla pressione barometrica normale una eccitazione che si ripeta una volta al secondo può dare un tracciato uniforme e costante.

Gli stimoli di media frequenza (quelli cioè che si ripetono 2 o 5 volte al secondo) i quali alla pressione barometrica normale provocano un riflesso che dopo il primo indebolimento si continua nella fase costante per lunghissimo tempo, nell'aria rarefatta danno un riflesso che fin dall'inizio va indebolendosi, e presto si esaurisce. Nella fig. 1 si vedono due tracciati del riflesso

fatto sotto alla campana pneumatica, prima di rarefare l'aria e con stimoli di 3 al secondo; in essi è evidente la rapida diminuzione delle contrazioni

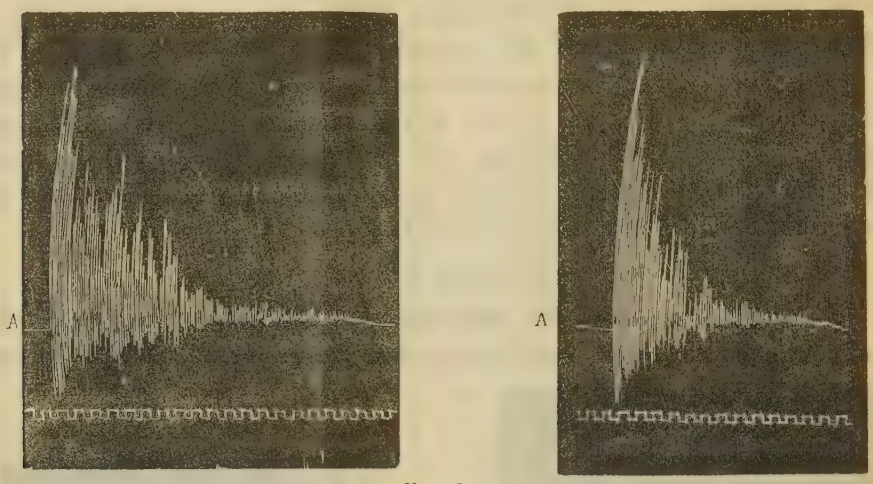


Fig. 2.

Riflesso del padiglione alla pressione di 267 mm. — Tre stimoli acustici al secondo. — Tempo = 2″.

sull'inizio per la fusione in parte degli stimoli e per l'azione accomodativa

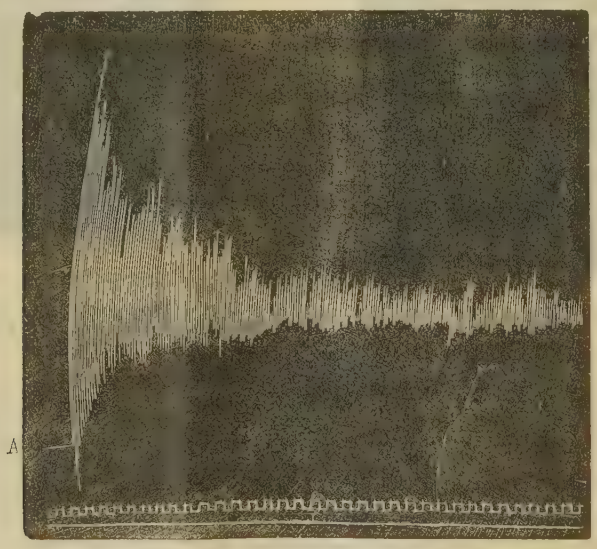


Fig. 3.

Riflesso del padiglione dopo che la pressione è ritornata normale. — Stimoli acustici ogni 3 secondi. — Tempo = 2″.

della membrana del timpano; inoltre vi si vede un tratto della fase costante che si sarebbe protratta per lungo tempo se non avessi interrotto gli stimoli

per non stancare l'animale. I due tracciati furono scritti alla distanz di 5 minuti l'uno dall'altro.

Nella fig. 2 il riflesso fu scritto alla pressione di 267 mm. di mercurio; l'animale già da 10′ si trovava a questa pressione. In questi due tracciati è evidente la diminuzione dell'intensità del riflesso e la grande esauribilità per la mancanza della fase costante; inoltre si nota un più rapido rilasciamento dei muscoli, per cui dopo ogni contrazione la penna ritorna alla linea di partenza.

Ritornati alla pressione di 752 mm. il riflesso riprende l'ampiezza e la resistenza che aveva prima, come si vede nella fig. 3, che riproduce il tracciato del riflesso dopo 10′ che la pressione è ritornata normale. In questo a differenza degli altri si nota una certa irregolarità, la quale dipende dal sistema nervoso, che nell'aria rarefatta funziona meno bene nei suoi centri motori; questa interpretazione fu data dal Mosso (1), alla irregolarità degli ergogrammi fatti sul monte Rosa, ma in parte dipende anche dal fatto che l'animale stanco di rimanere fissato si agita producendo delle piccole oscillazioni nella penna.

Questi caratteri che assume il tracciato nell'aria rarefatta, non si possono attribuire ad un affaticamento del riflesso, perchè ritornati alla pressione normale il riflesso riacquistò il tipo che aveva prima, poi perchè fra un tracciato e l'altro passava tempo sufficiente per riposarsi completamente; inoltre la fatica renderebbe più lunga la durata della contrazione e non l'abbrevierebbe, come succede nell'aria rarefatta.

Intensità del riflesso nell'aria rarefatta.

Messa una cavia sotto la campana pneumatica, mentre procede la rarefazione, se si provoca di tratto in tratto un riflesso, si vede che esso dapprima evidentissimo, va gradatamente indebolendosi, e quasi scompare quando l'animale è preso dalle convulsioni.

Si comprende che le esperienze nella campana pneumatica siano fatte in condizioni meno favorevoli: le aspirazioni e scatti della pompa producono un rumore ed un azione meccanica sulla membrana del timpano. Infatti, quando il riflesso è quasi scomparso, se si ferma la pompa e si fa cessare per un momento la ventilazione, il riflesso apparisce più forte. Sono le oscillazioni causate dalla pompa che producendo delle variazioni nella tensione della membrana del timpano e nella pressione dell'orecchio medio, rendono minore la sensazione dello stimolo. Se queste oscillazioni nella pressione ambiente sono più forti e rapide, il riflesso subisce delle variazioni anche più marcate; basta cessare d' un tratto la rarefazione e lasciare entrare aria,

(1) A. Mosso, *La fisiologia dell'uomo sulle Alpi*. Treves, Milano 1898.

perchè l'aumento di pressione che succede faccia scomparire del tutto il riflesso. Ciò perchè non ristabilendosi istantaneamente l'equilibrio fra la pressione dell' orecchio medio e l' esterno, la membrana del timpano è fortemente tesa all'indentro e le onde sonore vengono in massima parte riflesse.

Se mentre si fa questa ricompressione, cioè mentre il riflesso è completamente scomparso, chiudo il tubo di accesso dell'aria, in modo da rendere stazionaria la pressione dentro la campana, dopo circa mezzo minuto il riflesso ricomparisce. Questo tempo trascorso è l' intervallo necessario perchè la pressione nell'orecchio medio si sia proporzionata coll'esterno e la membrana del timpano si metta a posto.

Che l'aria possa più facilmente uscire dalla cavità timpanica per la tromba che non entrare, lo vidi già per l'orecchio degli uccelli (1); in essi dimostrai come già fosse la causa delle emoraggie che si formano per la rarefazione nelle ossa pneumatiche della testa.

Questo fatto ci spiega che l'aria dell'orecchio medio dilatandosi nella rarefazione può abbastanza facilmente uscire all'esterno per la tromba senza tendere molto la membrana del timpano. Nella ricompressione invece l'aria dovrebbe entrare nella cassa, ma ciò non potendo avvenire che lentamente, la membrana del timpano viene con forza spinta verso l' interno.

Come era facile prevedere, queste oscillazioni della pressione non hanno più alcuna azione sulla intensità del riflesso, se all'animale si pratica in antecedenza la perforazione della membrana del timpano. Quest'atto operativo rende il riflesso meno evidente anche in condizioni normali.

Per evitare l' indebolimento del riflesso prodotto da queste oscillazioni di pressioni e per non giudicare erroneamente della eccitabilità dell'animale, avevo riguardo ogni qualvolta volevo provocare il riflesso di osservare che la pressione sotto alla campana fosse perfettamente stazionaria e lo desumevo dall' immobilità del barometro.

Un'altra avvertenza avevo ed era quella di lasciare trascorrere circa un minuto primo dopo che la pressione era divenuta stazionaria, prima di provocare il riflesso.

Ma il riflesso auricolare nell'aria rarefatta è minore anche perchè diminuisce l'intensità dello stimolo, la velocità di trasmissione di un suono e la sua intensità essendo proporzionali alla radice quadrata della densità del mezzo ambiente. Questo è un errore inevitabile a cui in parte veniva rimediato rendendo lo stimolo acustico ultra massimale, per cui anche se ne diminuiva l'intensità, fino ad un certo limite il riflesso non se ne risentiva. Il fatto poi che l'indebolimento del riflesso il quale si verifica sotto alla campana, persiste un certo tempo dopo che la pressione è ritornata normale, è una prova

(1) A. Aggazzotti, *La causa delle emorragie nelle ossa pneumatiche degli uccelli dopo forti rarefazioni.* Giorn. Accad. di Medicina di Torino, 1903.

evidente che l'indebolimento del riflesso non dipende esclusivamente dall'aria rarefatta, ma anche dalla diminuita eccitabilità dell'animale.

Per farsi un'idea di questa diminuzione dell'eccitabilità basta riferire un esempio.

Una cavia alla pressione barometrica di mm. 750 reagiva allo stimolo acustico del martellino, con un riflesso il cui tracciato era alto mm. 30, diminuita la pressione a mm. 285 e lasciatovi l'animale per 15 minuti, il riflesso era divenuto di appena mm. 19, ritornati alla pressione normale dopo 3′ era di mm. 24, e solo dopo un tempo maggiore si ripristinò completamente. Onde possiamo conchiudere che l'intensità del riflesso diminuisce notevolmente nell'aria rarefatta.

La diminuzione del riflesso nell'aria rarefatta non è solo proporzionale al grado di rarefazione, ma anche al tempo che l'animale rimane nell'aria rarefatta. Questo fatto mi pare sia una nuova prova che l'aria rarefatta ha un'azione deprimente sul riflesso.

Influenza che ha la diminuzione dell'ossigeno nell'aria respirata sul riflesso dell'orecchio esterno nelle cavie.

Per vedere se l'aria rarefatta esercita la sua azione deprimente per la bassa pressione, o per la poca tensione dell'ossigeno in essa contenuto, ho intrapreso delle ricerche nelle quali veniva diminuita la quantità dell'ossigeno senza mutamenti di pressione barometrica.

A questo scopo preparai dei miscugli d'aria e di idrogeno in varia proporzione, in modo che rimanendo costante la pressione, l'animale respirasse la stessa quantità di osssigeno che aveva nell'aria rarefatta. A tal fine comprimevo in appositi cilindri dei miscugli d'idrogeno e di aria comune poi con un tubo di gomma, dopo fatta l'analisi del miscuglio per conoscerne esattamente la composizione, facevo passare quest'aria artificiale sotto alla campana in cui si trovavano le cavie. Quando tutta l'aria prima esistente era stata cacciata dalla campana, producendo gli stimoli acustici, vidi:

1.° Che i riflessi dell'orecchio esterno andavano indebolendosi più rapidamente che nell'aria normale;

2.° Che manca il periodo del lavoro costante;

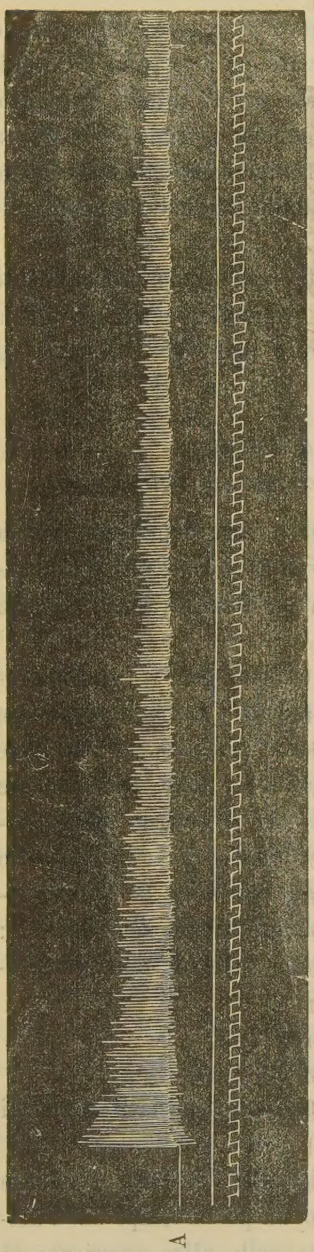
3.° Che i muscoli si rilasciano maggiormente.

Questi fenomeni sono chiaramente rappresentati nei tracciati riprodotti nelle figure 4 e 5.

Però diminuendo l'ossigeno per mezzo dei miscugli, l'azione deprimente è minore che diminuendolo colla rarefazione. Dopo un po' di tempo che l'animale è ritornato nell'aria normale il riflesso, come nelle altre esperienze si ripristina completamente.

Una grandissima difficoltà fu per me rendermi conto di quanta parte spettasse ai muscoli, e quanta al sistema nervoso nelle alterazioni riscontrate.

Si trattava della stessa forza esteriore (stimolo acustico) determinante la reazione di due tessuti irritabili il nervoso e il muscolare, ma che si manifestava a noi con un unico atto riflesso.



A

Fig. 4. Riflesso del padiglione nell'aria normale. — Stimoli acustici 3 ogni secondo. — Tempo = 2″.

Rosenthal, come già accennai, volle togliere ogni importanza al fattore muscolare; invece Broca e Rischet (1) studiando come variava la eccitabilità nei muscoli della gamba e della lingua dei cani a cui diminuivano la quantità dell'ossigeno inspirato con una parziale chiusura della trachea, trovarono che la contrattilità in tal modo è diminuita.

Per la grande relazione riscontrata fra le alterazioni del riflesso nell'aria rarefatta e nei miscugli con ossigeno a bassa tensione, credo possiamo ammettere che la minor contrattilità dei muscoli trovata da Broca e Rischet nella contrazione anerobia, si debba verificare anche nell'aria rarefatta; solo che in questa sarà anche maggiore, perchè oltre la deficienza dell'ossigeno abbiamo anche la bassa pressione. Noi abbiamo infatti veduto che le alterazioni del riflesso sono maggiori nell'aria rarefatta che allorquando viene solo diminuito proporzionalmente l'ossigeno.

Ma la minore contrattilità muscolare non è sufficiente per spiegare le gravi alterazioni del riflesso nell'aria rarefatta, la diminuita eccitabilità nervosa ne deve essere la causa principale.

Le alterazioni del riflesso credo saranno maggiori nelle cavie che nelle rane studiate da Rosenthal, perchè come ha dimostrato Mosso (2), quanto più un animale ha il sistema nervoso sviluppato altrettanto sente più l'azione dell'aria rarefatta, ed io trovai che anche la razza più evoluta di una medesima specie è più

(1) Broca e Ch. Richet, *De la contration musculaire anaerobie.* Archives de Physiologie normale et pathologique, 1896.

(2) A. Mosso, loc. cit.

resistente (1). Il ragionamento fatto da Rosenthal, che siccome non v'ha differenza essenziale fra i muscoli e i nervi della rana e quelli dei mammiferi, le differenze di pressione alle quali noi possiamo sottomettere le rane senza ucciderle non agendo direttamente sul sistema nervoso di queste, non agiranno nemmeno su quello dei mammiferi, non mi pare molto giusto.

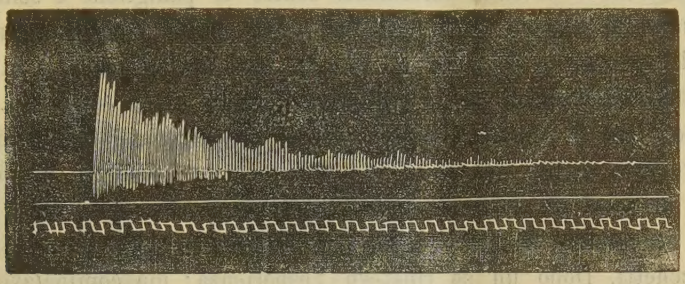


Fig. 5.

Riflesso del padiglione nell'aria col 5 % di ossigeno. — Stimoli 3 al secondo. — Tempo = 2″.

Sensibilità uditiva dell'uomo nell'aria rarefatta.

P. Bert (2) aveva notato che nelle rapide ascensioni al primo periodo di eccitamento intellettuale, fanno seguito la sonnolenza, la spossatezza e disturbi uditivi e visivi: così pure A. Mosso dice che le sensazioni diminuiscono nell'aria rarefatta e ne attribuisce la causa alla fatica.

Dopo l'indebolimento del sistema nervoso che abbiamo dimostrato sperimentalmente nelle cavie, con maggior probabilità possiamo ammettere che tutti i nostri sensi specifici diventino più ottusi nell'aria rarefatta.

Per l'udito ciò l'ho potuto constatare in parecchie esperienze che ho fatto su di me stesso, dentro ad una grande camera pneumatica che esiste nel laboratorio di fisiologia e fu descritta nel Libro *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi* (3).

Il metodo usato per saggiare la soglia uditiva nell'aria rarefatta, fu quello del telefono; due pile Daniell sviluppavano una corrente di 2,5 amp. nel circuito erano intercalate il rocchetto induttore di una slitta di Du-Bois Reymond, graduata secondo il metodo di Kronecker, un metronomo che interrompeva ogni 2″ e una cassetta di resistenza. Dal rocchetto indotto della slitta partivano due fili che finivano all'apparecchio telefonico.

Pile, metronomo, cassetta di resistenze, interruttore venivano messi su un tavolo lontani dalla campana pneumatica, in modo che quando vi si era

(1) A. Aggazzotti, *Influenza della razza sulla resistenza dei colombi alle depressioni barometriche*. Arch. ital. de Biologie, t. 36, 1901.

(2) P. Bert, *La pression barometrique*. Paris, 1877.

(3) Fig. 56, pag. 317.

era dentro colla slitta e il telefono non si sentisse direttamente il rumore del metronomo. Le resistenze della cassetta eran regolate in modo che la soglia oscillasse entro i limiti della slitta, senza bisogno di allontanare troppo i due rocchetti, il che non avrei nemmeno potuto fare sotto alla campana pneumatica.

Applicando il telefono fortemente contro il padiglione e sempre nello stesso punto, io sentivo (se i rocchetti erano molto vicini), nettamente il rumore di apertura e chiusura del circuito fatto dal metronomo; allora incominciavo ad allontanarli senza seguire coll'occhio gli spostamenti. Quando sentivo solo più il rumore di apertura (che è il più forte), era segno che mi avvicinavo alla soglia. Continuavo ad allontanare i rocchetti, ma più lentamente, e arrivava un momento in cui la sensazione scompariva poi ricompariva, poi scompariva di nuovo; allora mi fermavo e leggevo la distanza fra i due rocchetti. Dopo un po' ripetevo l'esperienza: ma cominciavo da tale distanza che non si sentisse nulla e avvicinavo poco a poco i rocchetti, fin che io arrivassi di nuovo alla soglia che in questo caso era sempre a un limite inferiore. Ripeteva così l'esperimento 4 o 5 volte poi incominciavo la rarefazione dell'aria. Essendo la campana della capacità di circa due metri cubi, e volendo mantenere una buona ventilazione, occorrevano 10 o 15 minuti per arrivare ad una pressione di 400 mm. circa. Giuntovi, non determinava subito la mia soglia, ma regolavo l'entrata dell'aria in modo che la pressione rimanesse costante per 10', poi fermavo la pompa e chiudevo l'entrata all'aria, così che venivano tolte le oscillazioni delle due pompe aspiranti, quindi rifacevo come sopra 4 o 5 determinazioni della soglia.

Cinque esperienze che feci in diversi giorni e in diverse ore, diedero sempre risultati eguali, cioè, una minore sensibilità uditiva nell'aria rarefatta; così per esempio, mentre prima della depressione barometrica la soglia oscillava intorno a una media di 20 cm. di distanza dei rocchetti della slitta, nell'aria rarefatta alla pressione di 420 bisognava avvicinare i rocchetti fino a 17 centim., perchè si sentisse nello stesso modo l'apertura della corrente.

Ritornato lentamente alla pressione normale, ho sempre riscontrato il ripristinarsi quasi totale dell'acuità uditiva, anzi alcune volte ho avuto un limite maggiore di quello che era prima della esperienza. In questa esperienza essendo il telefono fortemente applicato contro il padiglione, lo strato d'aria che intercedeva fra la membrana del timpano, o meglio della finestra rotonda e quella del telefono, era molto piccola; in altre esperienze ho determinato la soglia anche per mezzo della trasmissione ossea applicando il telefono sulla volta craniana, in questi casi naturalmente dovevo togliere delle resistenze, perchè la soglia era molto inferiore a quella di prima. Anche in queste esperienze ottenni lo stesso risultato quantunque meno evidente.

Quello che avviene per l'udito è probabile succeda anche negli altri sensi, e mi occuperò di questo studio con ulteriori ricerche.

V. C.